TOME 17 N° 10 OCTOBRE 1956

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

PROBABILITÉS DE TRANSITION DANS UN CHAMP HAUTE FRÉQUENCE D'AMPLITUDE VARIABLE

Par J. P. BARRAT et J. M. WINTER,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Sommaire. — La répartition dans l'espace du champ haute fréquence appliqué aux atomes d'un jet explique les anomalies observées par Kusch dans la variation de la largeur des raies de résonance magnétique en fonction de la grandeur de ce champ. L'intégration exacte des équations d'évolution est effectuée dans des cas particuliers. Des méthodes d'approximation au voisinage du centre ou sur les ailes de la raie de résonance permettent de généraliser les résultats et de les interpréter physiquement.

I. **Introduction.** — Pour induire les transitions hyperfines des atomes d'un jet atomique [1] [2], le jet passe dans une région où règne à la fois un champ magnétique statique H_0 et un champ haute fréquence tournant H_1. L'amplitude H_1 que voit l'atome est variable. Pour calculer les probabilités de transition on suppose généralement [3], [4] que H_1 est d'amplitude constante pendant un temps T_1 (pulse rectangulaire).

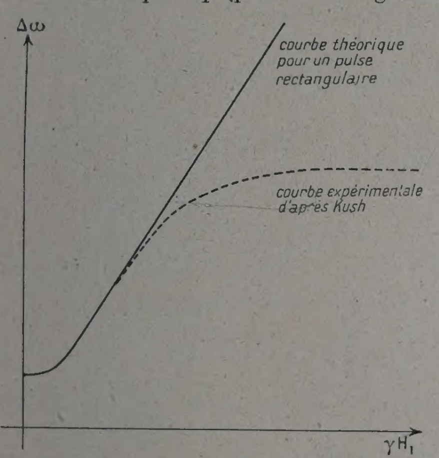


FIG. 1.

Des expériences récentes [5] ont montré qu'il existe un désaccord complet entre les résultats de ces calculs et l'expérience quand on utilise de fortes valeurs du champ de radio-fréquence. Ce désaccord porte entre autres sur la largeur de raie. La théorie prévoit (pour un pulse rectangulaire) une largeur $\Delta\omega$ variant proportionnellement à l'amplitude γH_1 du champ haute fréquence (γ rapport gyromagnétique), sauf pour les faibles valeurs de ce champ (*fig.* 1). Le détail de cette variation dépend beaucoup de la répartition spatiale du champ haute fréquence.

Nous allons montrer qu'une répartition qui diffère d'un pulse rectangulaire conduit à des formes de raies qui ont une largeur plus faible que γH_1. Nous aborderons le problème de trois façons. 1) Par intégration directe des équations d'évolution dans des cas particuliers. 2) En développant la solution en série, soit au centre, soit sur les ailes. 3) En utilisant le modèle du référentiel tournant [6] et en considérant le cas où la variation de $\gamma H_1(t)$ est lente (approximation adiabatique).

II. **Équation d'évolution.** — Nous étudierons le cas d'une transition dipolaire magnétique entre deux niveaux a et b. (La transition obéissant à la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$ pour le nombre quantique magnétique m). L'atome est soumis à un champ tournant H_1 perpendiculaire à H_0 d'amplitude $H_1(x)$ variable d'un point à l'autre du jet, un atome de vitesse v étant soumis à un champ d'amplitude variable $H_1(vt)$. L'Hamiltonien de perturbation s'écrit :

$$\mathcal{H}_p = \hbar\Big[\sum_j \gamma_j (J_{jx} + iJ_{jy}) H_1(t)\, e^{-i\omega t} + \sum_j \gamma_j (J_{jx} - iJ_{jy}) H_1^*(t)\, e^{i\omega t}\Big]$$

ω fréquence du champ tournant.

Posons

$$< a|\mathcal{H}_p|b > = \hbar\gamma H_1(t)\, e^{-i\omega t}.$$

Les équations d'évolution de la fonction d'onde Ψ

$$\Psi = C_a(t)\,\psi_a + C_b(t)\,\psi_b$$

sont

$$\begin{cases} iC'_a = \dfrac{\omega_0}{2} C_a + \gamma H_1(t)\, e^{-i\omega t}\, C_b \\ iC'_b = -\dfrac{\omega_0}{2} C_b + \gamma H_1^*(t)\, e^{i\omega t}\, C_a \end{cases}$$

$$\hbar\omega_0 = E_a - E_b.$$

Posons

$$K_a = C_a\, e^{\frac{i\omega t}{2}} \quad K_b = C_b\, e^{-\frac{i\omega t}{2}} \quad \alpha = \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega).$$

Le système devient

$$\begin{cases} iK'_a = \alpha K_a + \gamma H_1(t)\, K_b \\ iK'_b = -\alpha K_b + \gamma H_1^*(t)\, K_a. \end{cases} \qquad (1)$$

Supposons γH_1 réel (Ceci revient à dire que H_1 vibre en phase dans toute la région de haute fréquence). Le système (1) se résoud exactement quand γH_1 est constant. Ceci donne la solution dans le cas d'un pulse rectangulaire de durée T_1. On trouve

$$P = \frac{\gamma^2 H_1^2}{\gamma^2 H_1^2 + \alpha^2} \sin^2 T_1 \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 H_1^2}.$$

P étant la probabilité de transition entre a et b. Si l'on effectue une moyenne sur les vitesses (T_1 dépendant de la vitesse de l'atome) des atomes du jet et si

$$\gamma H_1 \Delta T_1 \gg 1$$

(ΔT_1 étant l'écart quadratique de la répartition des temps de passage par rapport au temps moyen de passage)

On obtient

$$< P > = \frac{1}{2} \frac{(\gamma H_1)^2}{\alpha^2 + (\gamma H_1)^2}.$$

La raie a une forme de Lorentz. La largeur $\Delta\omega$ varie proportionnellement à γH_1. Ceci est en contradiction avec l'expérience (5) lorsque γH_1 est très grand.

III. Solutions dans des cas particuliers. —

1) Répartition en échelons : La répartition réelle de $\gamma H_1(t)$ étant une courbe continue, on peut penser se rapprocher de la réalité en utilisant une répartition $\gamma H_1(t)$ en échelons (*fig.* 2).

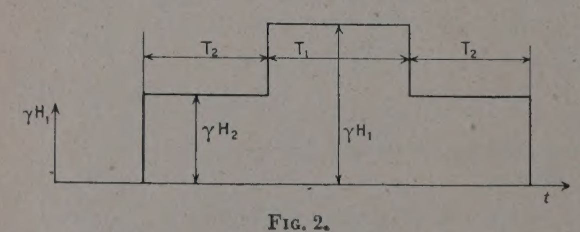


Fig. 2.

Les résultats du calcul sont les suivants : si

$$\gamma H_1 \Delta T_1 \gg 1$$
$$\gamma H_2 \Delta T_2 \gg 1$$
$$\gamma H_2 < \gamma H_1$$

on obtient une forme de raie au voisinage immédiat de la résonance (α petit) *ne dépendant que de* γH_2.

Ce sont les régions de faible intensité de radiofréquence (aile de la répartition) qui déterminent la forme de la raie au voisinage du centre. Nous verrons d'autres exemples analogues d'affinement.

2) Répartitions exponentielles : Nous ferons le calcul dans le cas de la répartition suivante :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pour } t < 0 & \gamma H_1(t) = \gamma H_1\, e^{\Gamma t} \\ t > 0 & \gamma H_1(t) = \gamma H_1\, e^{-\Gamma t} \end{array}\right\} (\textit{fig. } 3).$$

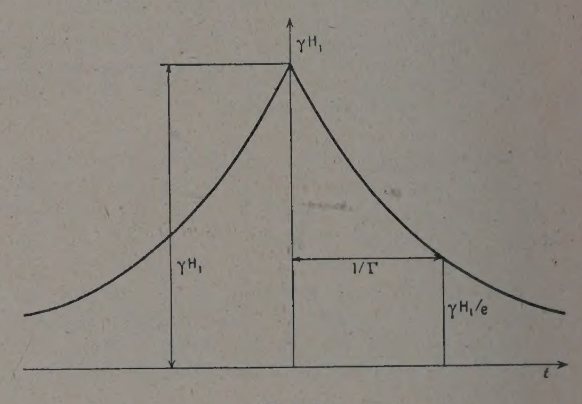


Fig. 3.

Le système (1) se ramène à

$$K''_b - \frac{\gamma H'_1(t)}{\gamma H_1(t)} K'_b + K_b\left[\alpha^2 + (\gamma H_1(t))^2 + i\alpha \frac{\gamma H'_1(t)}{\gamma H_1(t)}\right] = 0. \qquad (2)$$

Si

$$\gamma H_1(t) = \gamma H_1\, e^{\Gamma t} \quad t < 0$$

$$K''_b - \Gamma K'_b + K_b(\alpha^2 + \gamma^2 H_1^2\, e^{+2\Gamma t} + i\alpha\Gamma) = 0.$$

Cette équation a pour solution

$$K_b = e^{\frac{\Gamma t}{2}}\left[(A_-)\, J_{\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma} e^{\Gamma t}\right) + (B_-)\, J_{-\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma} e^{\Gamma t}\right)\right].$$

De même pour

$$t > 0 \quad \gamma H_1 = \gamma H_1\, e^{-\Gamma t}$$

on a la solution

$$K_b = e^{-\frac{\Gamma t}{2}}\left[(A_+)\, J_{\frac{1}{2} + \frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma} e^{-\Gamma t}\right) + (B_+) J_{-\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma} e^{-\Gamma t}\right)\right]$$

A_-, B_-, A_+, B_+ étant des constantes.

J_ν étant la fonction de Bessel d'ordre ν.

Prenons comme conditions initiales :
pour

$$t = -\infty \quad K_b = 0 \quad |K_a| = 1.$$

Ceci détermine A_- et B_-

$$B_- = 0 \quad A_- = \sqrt{\frac{\gamma H_1}{2\Gamma}}\left(-\frac{i\alpha}{\Gamma} - \frac{1}{2}\right)!$$

Nous allons calculer

$$P(t = +\infty) = |K_b(t = +\infty)|^2.$$

Quand t tend vers l'infini

$$K_b \longrightarrow (B_+)\left(\frac{\gamma H_1}{2\Gamma}\right)^{-\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\Gamma}} \frac{e^{i\alpha t}}{\left(-\frac{i\alpha}{\Gamma} - \frac{1}{2}\right)!} + (A_+)\left(\frac{\gamma H_1 e^{-\Gamma t}}{2\Gamma}\right)^{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\Gamma}} \frac{e^{-\frac{\Gamma t}{2}}}{\left(\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{\Gamma}\right)!}.$$

Le deuxième terme tend vers zéro, donc

$$K_b(t \longrightarrow +\infty) \longrightarrow (B_+)\left(\frac{\gamma H_1}{2\Gamma}\right)^{-\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\Gamma}} \frac{e^{i\alpha t}}{\left(-\frac{i\alpha}{\Gamma} - \frac{1}{2}\right)!}.$$

Il ne nous sera donc nécessaire que de connaître la valeur de B_+. B_+ se calcule en ajustant les K_b et K'_b pour $t = 0$. On trouve.

$$K_b = \frac{\pi}{2}\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)^{-i\frac{\alpha}{\Gamma}} \frac{e^{i\alpha t}}{\operatorname{ch}\frac{\alpha\pi}{\Gamma}}\left[J_{\frac{1}{2}-\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) J'_{\frac{1}{2}+\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) + J_{\frac{1}{2}+\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) J'_{\frac{1}{2}-\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) + \frac{\Gamma}{\gamma H_1} J_{\frac{1}{2}-\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) J_{\frac{1}{2}+\frac{i\alpha}{\Gamma}}\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)\right].$$

La valeur de K_b ainsi obtenue l'a été sans aucune approximation.

Si nous supposons

$$\frac{\gamma H_1}{\Gamma} \gg 1$$

ce qui revient à dire que la valeur maximum de $\gamma H_1(t)$ est grande devant l'inverse de la largeur de la répartition
et

$$\alpha \ll \gamma H_1$$

(on ne s'intéresse qu'à la zone centrale de la raie), on peut remplacer les fonctions de Bessel par leurs développements asymptotiques pour $\frac{\gamma H_1}{\Gamma}$ grand.

On trouve alors

$$P = \frac{\sin^2\left(2\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{\pi\alpha}{\Gamma}\right)}$$

Γ dépend de la vitesse des atomes et si l'on fait une moyenne sur les vitesses

$$\Delta\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right) \gg 1$$

donc

$$< P > = \frac{1}{2}\frac{1}{\operatorname{ch}^2\frac{\pi\alpha}{\bar{\Gamma}}} \quad (\bar{\Gamma} \text{ étant la valeur moyenne de } \Gamma).$$

Nous constatons que $< P >$ est complètement indépendant de γH_1 et que la largeur de raie $\Delta\omega$ est de l'ordre de Γ. *La largeur de raie pour γH_1 grand demeure constante.*

Comme $\frac{\gamma H_1}{\Gamma}$ est grand devant 1, le calcul précédent demeure valable pour α de l'ordre de Γ, car si $\alpha \sim \Gamma$ on a $\alpha \ll \gamma H_1$. La formule précédente donne la forme de raie pour des α qui s'étendent au delà de la demi-largeur. Ceci est en accord avec les résultats de Kusch [5].

Le calcul peut s'étendre au cas d'une distribution comprenant un palier de durée T_1 entre les deux exponentielles. On trouve alors :

$$|K_b| = \frac{\sin\left(\frac{2\gamma H_1}{\Gamma} + \gamma H_1 T_1\right)}{\operatorname{ch}\frac{\pi\alpha}{\Gamma}}$$

ce qui conduit à la même valeur de $< P >$.

Ici encore la forme de raie ne dépend que de Γ, c'est-à-dire de la manière dont γH_1 varie au cours du temps.

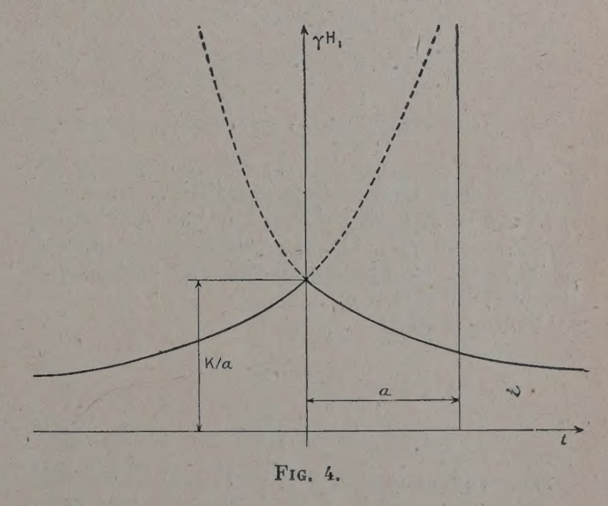


Fig. 4.

3) Distribution en $\frac{1}{t}$. — Nous prenons ici la répartition suivante

$$\begin{cases} t > 0 & \gamma H_1 = \dfrac{k}{t+a} \\ t < 0 & \gamma H_1 = \dfrac{k}{a-t} \end{cases}$$

a donne une idée de la largeur de la répartition, k de son amplitude (*fig.* 4).

Pour résoudre le système (1) posons

$$u = K_a + K_b$$
$$v = K_a - K_b.$$

On vérifie que u et v satisfont aux équations

$$\begin{cases} v'' + v(\alpha^2 + \gamma^2 H_1^2(t) - i\gamma H_1'(t)) = 0 \\ u'' + u(\alpha^2 + \gamma^2 H_1^2(t) + i\gamma H_1'(t)) = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Dans le cas de la répartition actuelle et pour $t < 0$ l'équation (3) s'écrit

$$v'' + v\left(\alpha^2 + \frac{k^2}{(a-t)^2} + \frac{ik}{(a-t)^2}\right) = 0$$

Elle a pour solution

$$v(t < 0) = \sqrt{\alpha(a-t)}$$
$$\left\{ A_-^{(1)} H^{(1)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha(a-t)) + A_-^{(2)} H^{(2)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha(a-t)) \right\}$$

$H_\nu^{(1)}$ et $H_\nu^{(2)}$ fonctions de Hankel d'ordre ν.

Ce n'est pas valable si $\alpha = 0$.

Si l'on prend comme conditions pour $t = -\infty$

$$v - u = 0 \qquad |v + u| = 2$$

l'on obtient

$$A_-^{(2)} = 0 \quad A_-^{(1)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, e^{-\frac{k\pi}{2}}.$$

Pour $t > 0$.

$$v(t > 0) = \sqrt{\alpha(a+t)}$$
$$\left\{ A_+^{(1)} H^{(1)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha(a+t)) + A_+^{(2)} H^{(2)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha(a+t)) \right\}.$$

Le raccord des solutions pour $t = 0$ détermine $A_+^{(1)}$ et $A_+^{(2)}$

$$A_+^{(1)} = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\pi\alpha a}{4} e^{\frac{k\pi}{2}} \left\{ H^{(1)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha a) H^{(2)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha a) - H^{(1)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha a) H^{(2)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha a) \right\}$$

$$A_+^{(2)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\pi\alpha a}{4} e^{-\frac{k\pi}{2}} \left\{ e^{k\pi}\left[H^{(1)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha a)\right]^2 + e^{-k\pi}\left[H^{(1)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha a)\right]^2 \right\}.$$

Pour calculer $u(t > 0)$ il suffit de changer k en $-k$. Nous nous intéressons à la valeur de P pour $t \to +\infty$. On trouve en remplaçant les fonctions de Hankel par leur développement asymptotique pour

$$\alpha(a+t) \gg k \quad (4)$$

$$K_b = \frac{(u-v)}{2} = \frac{\pi\alpha a}{4} e^{i\alpha(a+t)} \left\{ H^{(1)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha a) H^{(2)}_{\frac{1}{2}-ik}(\alpha a) - H^{(1)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha a) H^{(2)}_{\frac{1}{2}+ik}(\alpha a) \right\}. \quad (5)$$

Supposons $k \gg 1$, $\frac{k}{a} \gg \frac{1}{a}$, ceci revient à dire que la valeur maximum de γH_1 est plus grande que l'inverse de la largeur de la répartition. Supposons aussi $\alpha a \ll k$, c'est-à-dire α inférieur à la valeur maximum de γH_1. On peut alors utiliser pour le calcul de K_b les développements des fonctions de Hankel pour $\alpha a \ll k$.

On trouve alors

$$K_b = \frac{\alpha a}{2k^2}$$

$$< P > = \left(\frac{\alpha a}{2k^2}\right)^2. \quad (6)$$

Nous voyons que $< P >$ croît avec α mais dans la zone où $a\alpha \ll k$, $< P >$ demeure très faible (*fig.* 5, zone II).

Il faut étudier à part le cas $\alpha = 0$. De façon très générale les équations s'intègrent alors exacte-

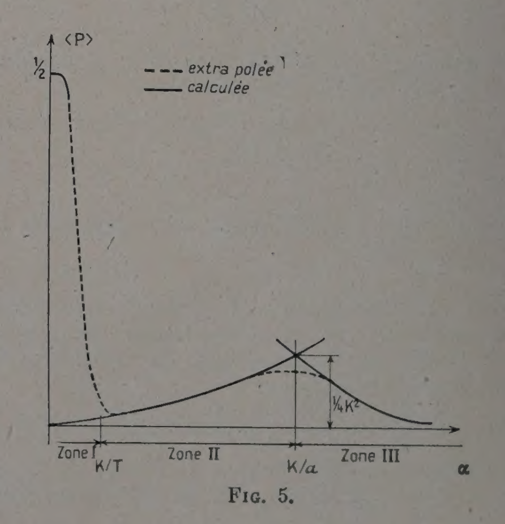


FIG. 5.

ment. On trouve

$$K_b(t) = i \sin\left\{\int_{-\infty}^{t} \gamma H_1(t)\,\mathrm{d}t\right\}.$$

Dans le cas présent $\left(\text{répartition en } \frac{1}{t}\right)$ nous ne pouvons supposer que la perturbation commence à $-\infty$ car l'intégrale divergerait. Nous supposerons que l'intégrale s'étend de $-T$ à $+T$ et que $T \gg a$, ceci signifie que nous coupons la répartition à une distance très grande devant sa largeur. On trouve

$$|K_b(T)| = \sin\left\{2k \operatorname{Log}\frac{(a+T)}{a}\right\}.$$

Si l'on moyenne sur les vitesses les écarts de $k\,L\frac{(a+T)}{a}$ par rapport à sa valeur moyenne seront grands devant 1,

car $k \gg 1$ et $L\frac{(a+T)}{a}$ est aussi très grand devant 1. On trouve alors

$$< P(\alpha = 0) > = \frac{1}{2}.$$

Pour α très petit d'après (6) $< P >$ est très petit (T étant supposé infini) ; pour $\alpha = 0 < P > = \frac{1}{2}$ (ceci est aussi valable pour T infini). Dans ce cas la raie comporte une pointe infiniment fine pour $\alpha = 0$.

Si T est fini la formule (6) n'est valable que si $\alpha\,T \gg k$ compte tenu de la condition (4). Sinon nous ne pourrions pour $t = -T$ et $t = T$ remplacer les fonctions de Hankel par leur développement asymptoptique.

En résumé la formule (6) n'est valable qu'entre les limites suivantes

$$\alpha T \gg k \gg \alpha a \text{ ou } \frac{k}{T} \ll \alpha \ll \frac{k}{a}.$$

(Ceci limite la zone II de la validité de la formule (6)).

Nous donnerons dans le paragraphe IV une méthode qui permettra de calculer $< P >$ au voisinage du centre.

Nous pouvons également calculer la probabilité de transition dans la région III pour $a\,\alpha \gg k \gg 1$.

Dans ce cas nous remplacerons dans (5) les fonctions de Hankel par les développements asymptotiques (α a grand devant l'indice). Il est nécessaire de pousser le développement jusqu'au terme en $\frac{1}{(\alpha\,a)^2}$, tous les termes inférieurs étant nuls. On trouve

$$K_b = \frac{1}{2}\frac{k}{(\alpha a)^2}$$

d'où

$$P = \frac{1}{4}\left[\frac{k}{(\alpha a)^2}\right]^2.$$

Notons que si dans les formules (7) et (6) nous faisons $k = \alpha\,a$, nous trouvons dans les deux cas $P = \frac{1}{4k^2}$. Ceci donne une valeur maximum que P ne dépasse probablement pas. Comme $k \gg 1$ cette valeur est très faible.

L'intégration de cas conduit donc à une raie très fine. Les ailes présentent une remontée mais demeurent très faibles.

IV. — **Solution générale près du centre.** — En posant

$$u = K_a + K_b$$
$$v = K_a - K_b$$

le système (1) devient :

$$\begin{cases} iu' = \gamma H_1 u + \alpha v \\ iv' = -\gamma H_1 v + \alpha u. \end{cases} \tag{8}$$

Sous cette forme il est clair que les équations s'intègrent quand $\alpha = 0$.

$$u = \mathrm{e}^{-iS}$$
$$v = \mathrm{e}^{+iS} \quad S = \int_{-T}^{t} \gamma H_1(t)\,\mathrm{d}t.$$

En adoptant comme conditions initiales

$$\begin{cases} K_a = 1 \\ K_b = 0 \quad t = -T. \end{cases}$$

On en déduit

$$P = |K_b|^2 = \sin^2 S$$

et si $\Delta S \gg 1$ la moyenne sur les vitesses conduit à la probabilité moyenne

$$< P(\alpha = 0) > = \frac{1}{2}.$$

L'intensité *au centre ne dépend donc pas de la répartition du champ haute fréquence.* (Ceci est en accord avec les résultats de Kusch.)

Dans le cas général on peut trouver une solution sous la forme d'une série entière en α. Posons

$$\begin{cases} u = \sum_{n=0}^{\infty} u_n \quad u_n = \alpha^n U_n \\ v = \sum_{n=0}^{\infty} v_n \quad v_n = \alpha^n V_n. \end{cases}$$

En résolvant le système (8) par approximations successives on trouve

$$u(t) = \mathrm{e}^{-iS}\Big[1 + (-i\alpha)\int_{-T}^{t} \mathrm{e}^{2iS(t')}\,\mathrm{d}t' + (-i\alpha)^2 \int_{-T}^{t} \mathrm{e}^{2iS(t')}\,\mathrm{d}t' \int_{-T}^{t'} \mathrm{e}^{-2iS(t'')}\,\mathrm{d}t''$$
$$+ \ldots + (-i\alpha)^{2n} \int_{-T}^{t} \mathrm{e}^{2iS(t')}\,\mathrm{d}t' \int_{-T}^{t'} \mathrm{e}^{-2iS(t'')}\,\mathrm{d}t'' \ldots \int_{-T}^{t^{2n-1}} \mathrm{e}^{-2iS(t^{2n})}\,\mathrm{d}t^{2n} + \ldots\Big]$$

$v(t)$ s'obtient en changeant S en $-S$.

Cette série est toujours convergente car

$$|u_n| < \alpha^n \int_{-T}^{t} dt' \int_{-T}^{t'} dt'' \ldots \int_{-T}^{t^{n-1}} dt^n = \alpha^n \left(\frac{t+T}{n\,!}\right)^n$$

terme général d'une série convergeant quel que soit α.

Choisissons l'origine des temps de telle façon que si T' est le temps où cesse la perturbation :

$$S(0) = \frac{S(T')}{2} = \bar{S}.$$

Nous calculerons u, v, K_b et P jusqu'au deuxième ordre en α et pour $t = T'$

$$u_1 = (-i\alpha)\, e^{-2i\bar{S}} \int_{-T}^{+T'} e^{2iS}\, dt.$$

Posons

$$S' = 2\bar{S} - S = \int_{t}^{T'} \gamma H_1(t)\, dt$$

$$u_1 = (-i\alpha)\, e^{-2i\bar{S}} \int_{-T}^{0} e^{2iS}\, dt + (-i\alpha)\, e^{2i\bar{S}} \int_{0}^{T'} e^{-2iS'}\, dt.$$

Posons

$$S_1 = \int_{-T}^{0} \sin 2S\, dt \quad S'_1 = \int_{0}^{T'} \sin 2S'\, dt$$

$$C_1 = \int_{-T}^{0} \cos 2S\, dt \quad C'_1 = \int_{0}^{T'} \cos 2S'\, dt$$

$$u_1 = (-i\alpha)\, e^{-2i\bar{S}} (C_1 + iS_1) + (-i\alpha)\, e^{2i\bar{S}} (C'_1 - iS'_1).$$

On en déduit

$$K_{b,1} = \alpha \sin 2\bar{S}\,(C_1 - C'_1) + \alpha \cos 2\bar{S}\,(S'_1 - S_1).$$

On calcule de même le terme du second ordre en séparant les intégrales en intégrales pour t positif et pour t négatif.

$$K_{b,2} = -i\alpha^2 \left[\sin 2\bar{S} \left\{\frac{1}{2}(C_1 - C'_1)^2 + \frac{1}{2}(S_1 + S'_1)^2\right\} - (R + R' + S_1C'_1 + C_1S'_1) \cos 2\bar{S}\right]$$

avec

$$R = \int_{-T}^{0} \sin 2S(t')\, dt' \int_{t'}^{0} \cos 2S(t'')\, dt'' - \int_{-T}^{0} \cos 2S(t')\, dt' \int_{t'}^{0} \sin 2S(t'')\, dt''$$

$$R' = \int_{0}^{T'} \sin 2S(t')\, dt' \int_{0}^{t'} \cos 2S(t'')\, dt'' - \int_{0}^{T'} \cos 2S(t')\, dt' \int_{0}^{t'} \sin 2S(t'')\, dt''$$

d'où

$$P_2(T') = \sin^2 2\bar{S}\,(1 - \alpha^2(S_1 + S'_1)^2) - 2\alpha^2 \cos 2\bar{S} \sin 2\bar{S}\,(R + R' + S'_1C'_1 + S_1C_1) + \alpha^2 \cos^2 2\bar{S}\,(S_1 - S'_1)^2.$$

Dans le cas important des distributions symétriques.

$$S_1 = S'_1 \quad C_1 = C'_1 \quad R = R'$$

$$P_2(T')_{\text{sym}} = \sin^2 2\bar{S}\,(1 - 4\alpha^2 S_1^2) - 4\alpha^2 \cos 2\bar{S} \sin 2\bar{S}\,(R + C_1S_1).$$

Appliquons cette formule à la répartition (déjà étudiée) formée d'un palier entre deux exponentielles. Avec les notations déjà utilisées :

Si

$$\frac{\gamma H_1}{\Gamma} \gg 1$$

on trouve

$$S_1 = \frac{\pi}{2\Gamma} \qquad R + C_1S_1 = \frac{q}{\Gamma^2}$$

(q constante indépendante de γH_1).

Notons tout de suite que d'après le calcul exact

la largeur $\Delta\omega \simeq \dfrac{1}{S_1}$

$$\bar{S} = \frac{\gamma H_1}{\Gamma} + \frac{\gamma H_1 T_0}{2}.$$

On trouve

$$P_2 = \sin^2 2\bar{S}\left(1 - \frac{\pi^2\alpha^2}{\Gamma^2}\right) - 4\alpha^2 \cos 2\bar{S} \sin 2\bar{S}\, \frac{q}{\Gamma^2}$$

d'où

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\pi^2\alpha^2}{\Gamma^2}\right)$$

résultat en accord avec les calculs précédents.

Si

$$\frac{\gamma H_1}{\Gamma} \ll 1 \ll \gamma H_1 T_0,$$

ce qui revient à dire que γH_1 est plus grand que l'inverse de la durée du palier, mais que γH_1 est inférieur à l'inverse de la largeur des exponentielles (en dehors du palier la répartition décroît très vite), on trouve

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\alpha^2}{\gamma^2 H_1^2}\right) \quad \left\langle \frac{1}{S_1} \right\rangle = 2\gamma H_1.$$

C'est le développement de la solution pour un pulse rectangulaire.

Si dans ce cas particulier on porte $\dfrac{1}{S_1}$ en fonction de γH_1 ses variations présentent les mêmes caractères que celles de la largeur $\Delta\omega$ en fonction

de γH_1 dans les expériences de Kusch.

Le calcul peut s'appliquer à d'autres exemples.

a) Un palier complété par deux courbes décroissant en $\frac{1}{t^3}$ $\left(\text{ou plus généralement en } \frac{1}{t^n}, n > 3\right)$.

Dans ce cas $\frac{1}{S_1}$ est constant pour γH_1 très grand et $< P_2 >$ est indépendant de γH_1.

b) Appliquons cette méthode aux répartitions en $\frac{1}{t}$ calculées au chapitre précédent. On trouve $S_1 = \frac{T}{k}$.

$$< P_2 > = \frac{1}{2}\left(1 - 4\alpha^2 \frac{\overline{T}^2}{k^2}\right).$$

Le développement poussé au deuxième ordre ne nous permet pas d'avoir la largeur de raie. *Dans tous les cas envisagés jusqu'ici* $\frac{1}{S_1} \ll \gamma H_1$ moyen. Il en résulte que *la raie décroît plus vite près du centre que dans le cas d'une raie qui aurait pour largeur* γH_1 (*pulse rectangulaire*).

Calculons enfin $\frac{1}{S_1}$ pour des répartitions qui ne s'étendent pas à l'infini.

a) le triangle

$$\begin{cases} \gamma H_1(t) = \frac{\gamma H_1}{T_0}(T_0 - t) & 0 < t < T_0 \\ \gamma H_1(t) = \frac{\gamma H_1}{T_0}(t + T_0) & -T_0 < t < 0 \\ \gamma H_1(t) = 0 & t < -T_0 \text{ ou } t > T_0 \end{cases}$$

b) la répartition.

$$\begin{cases} \gamma H_1(t) = \gamma H_1 \cos \frac{\pi t}{T_0} & -T_0 < t < T_0 \\ \gamma H_1(t) = 0 & t < -T_0 \quad t > T_0. \end{cases}$$

On trouve dans les deux cas

$$\frac{1}{S_1} = \sqrt{\frac{\gamma H_1}{T_0}}.$$

Dans tous les cas examinés, chaque fois que la répartition s'étend jusqu'à l'infini on trouve une largeur très inférieure à γH_1 maximum et qui tend vers une largeur limite (saturation) comme l'a observé Kusch. Le résultat pour un pulse ou pour une répartition ne s'étendant pas à l'infini donne des largeurs de raie qui n'admettent pas de saturation. Elles demeurent plus fines que γH_1 sauf pour le pulse rectangulaire. Il est probable que les résultats expérimentaux de Kusch s'expliquent par les considérations précédentes. Il semble que la quantité $\frac{1}{S_1}$ puisse être interprétée comme une largeur de raie.

V. **Solutions générales sur les ailes. —** Le système (1) peut aussi se résoudre si $\gamma H_1 = 0$.

$$\begin{cases} K_a = e^{-i\alpha t} \\ K_b = 0 \end{cases}$$

et à partir de cette solution on peut résoudre (1) par approximations successives On trouve :

$$K_b = (-i)\, e^{+i\alpha t} \int_{-T}^{t} \gamma H_1(t')\, e^{-2i\alpha t'}\, dt' + (-i)^3 e^{i\alpha t} \int_{-T}^{t} \gamma H_1(t')\, e^{-2i\alpha t'}\, dt' \int_{-T}^{t'} \gamma H_1(t'')\, e^{2i\alpha t''}\, dt'' \int_{-T}^{t''} \gamma H_1(t''')\, e^{-2i\alpha t'''}\, dt''' + \ldots$$

Cette série converge toujours car

$$|K_{b,\,2n+1}| < \frac{1}{(2n+1)!}\left[\int_{-T}^{t} \gamma H_1(t')\, dt'\right]^{2n+1}$$

Comme $\int_{-T}^{t} \gamma H_1(t')\, e^{-2i\alpha t'}\, dt'$ tend vers zéro quand α tend vers l'infini, plus α est grand, plus la série est rapidement convergente.

Si on calcule K_b en se limitant au premier terme, on trouve dans le cas des exemples déjà traités que la raie décroît plus vite sur les ailes qu'une raie ayant la forme de Lorentz. Par exemple dans le cas de la répartition exponentielle

$$< P > \sim \frac{\gamma^2 H_1^2 \overline{\Gamma}^2}{\alpha^4} \quad \text{(sur les ailes).}$$

VI. **Interprétation physique de l'affinement des raies. —** Le système peut être décrit par le modèle classique d'un moment cinétique portant un moment magnétique $\vec{M}$ soumis aux champs H_0 et $H_1(t)$. Dans un système d'axes R_1 tournant autour de l'axe Oz portant H_0 à la même vitesse angulaire ω que H_1, le mouvement est le même que si M était soumis à un champ effectif $\overrightarrow{H_{\text{eff}}}$, de composantes $H_0 - \frac{\omega}{2\gamma}$ sur Oz et $H_1(t)$ sur un axe Ox perpendiculaire à Oz (6) (avec nos notations, la définition de γ diffère d'un facteur 2 de celle adoptée dans la référence (6)). Si $\beta(t)$ est l'angle de $\vec{M}$ et de Oz, K_a et K_b sont respectivement égaux à $\cos\frac{\beta}{2}$ et $\sin\frac{\beta}{2}$; la condition initiale $K_a = 1$, $K_b = 0$ correspond à $\beta = 0$, et la probabilité de transition de a à b est $\sin^2\frac{\beta(\infty)}{2}$. $\overrightarrow{H_{\text{eff}}}$ est porté par Oz hors de la région où agit le champ de radiofréquence H_1. Dans cette région il tourne dans le

plan xOz. S'il tourne assez lentement, le vecteur $\overrightarrow{M}$, qui lui est parallèle avant la perturbation, lui restera pratiquement parallèle, $\beta(\infty) = 0$ et la probabilité de transition sera pratiquement nulle.

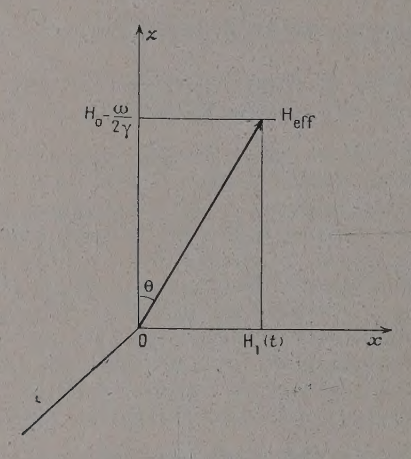


FIG. 6.

Une formulation plus précise de la condition imposée à la variation de $H_1(t)$ s'obtient en considérant un référentiel R_2, tournant autour de l'axe Oy perpendiculaire au plan xOz en même temps que $\overrightarrow{H_{eff}}$. Soit θ l'angle de $\overrightarrow{H_{eff}}$ avec Oz. Le champ effectif auquel est soumis $\overrightarrow{M}$ dans R_2 est la résultante de $\overrightarrow{H_{eff}}$ et d'une composante de grandeur $\frac{1}{2\gamma}\left(\frac{d\theta}{dt}\right)$ portée par Oy. Il se réduit à $\overrightarrow{H_{eff}}$ et a par suite une direction fixe dans R_2 si $\frac{1}{2|\gamma|}\left|\frac{d\theta}{dt}\right| \ll |\overrightarrow{H_{eff}}|$ (9). Dans ces conditions, $\overrightarrow{M}$, parallèle à $\overrightarrow{H_{eff}}$ avant la perturbation, restera fixe par rapport à R_2 et suivra adiabatiquement le mouvement de $\overrightarrow{H_{eff}}$.

L'angle θ est défini par :

$$\theta = \text{Arc tg}\frac{\gamma H_1}{\alpha}.$$

La condition (9) s'écrit alors :

$$|\alpha|\left|\frac{d}{dt}(\gamma H_1)\right| \ll 2(\alpha^2 + (\gamma H_1)^2)^{\frac{3}{2}} \text{ quel que soit } t. \quad (10)$$

Une condition plus restrictive et plus commode sera :

$$\left|\frac{d}{dt}(\gamma H_1)\right| \ll 2(\alpha^2 + (\gamma H_1)^2) \text{ quel que soit } t$$

$$\text{où} \quad \alpha^2 \gg \left(\frac{1}{2}\left|\frac{d}{dt}(\gamma H_1)\right| - (\gamma H_1)^2\right)_{max}. \quad (11)$$

Dès que α satisfera à cette condition, la probabilité de transition sera très faible. La valeur maximum de $\frac{1}{2}\left|\frac{d\gamma H_1}{dt}\right| - (\gamma H_1)^2$ doit donc être de l'ordre du carré de la largeur de la raie. Les largeurs ainsi trouvées sont en accord avec celles que l'on déduit soit des méthodes d'approximation précédentes, soit de l'intégration exacte du système (1). Ainsi pour le cas d'une répartition exponentielle, la condition (11) s'écrit $\alpha \gg \frac{\Gamma}{4}$ pour $\gamma H_1 \geqslant \frac{\Gamma}{4}$, et $\alpha \gg \sqrt{\left(\frac{\gamma H_1}{2}\Gamma - (\gamma H_1)^2\right)}$ pour $\gamma H_1 \leqslant \frac{\Gamma}{4}$.

La largeur de raie croît donc avec γH_1 quand γH_1 est faible, pour atteindre une limite lorsque γH_1 devient très grand. De même, la répartition triangulaire déjà étudiée conduit à $\alpha \gg \sqrt{\frac{\gamma H_1}{2T_0}}$, résultat déjà obtenu.

Étude quantique : Guidés par le modèle classique précédent, nous prendrons comme axe de quantification la direction de $\overrightarrow{H_{eff}}$, ce qui correspond au changement de variables

$$\begin{cases} K_a = \cos\frac{\theta}{2}\lambda + \sin\frac{\theta}{2}\mu \\ K_b = \sin\frac{\theta}{2}\lambda - \cos\frac{\theta}{2}\mu. \end{cases} \quad (12)$$

Le système (1) conduit à :

$$\begin{cases} i\frac{d\lambda}{dt} = \gamma H_{eff}\lambda - \frac{i}{2}\frac{d\theta}{dt}\mu \\ i\frac{d\mu}{dt} = -\gamma H_{eff}\mu + \frac{i}{2}\frac{d\theta}{dt}\lambda. \end{cases} \quad (13)$$

Si la condition d'adiabaticité (9) est remplie le système se réduit à

$$\begin{cases} i\frac{d\lambda}{dt} = \gamma H_{eff}\lambda \\ i\frac{d\mu}{dt} = -\gamma H_{eff}\mu. \end{cases}$$

L'intégration de ce système est immédiate. Portée dans (12), elle conduit, avec les conditions initiales $\theta = 0$, $K_a = 1$, $K_b = 0$, à $P = |K_b(+\infty)|^2 = 0$.

Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'erreur commise en négligeant le terme en $\frac{d\theta}{dt}$, on peut résoudre le système (13) par approximations successives. La résolution au 1er ordre conduit à :

$$P = |K_b(+\infty)|^2 = \frac{|I|^2}{4}$$

avec

$$I = \int_{-T}^{+T'} \frac{\mathrm{d}\,\theta}{\mathrm{d}t}\, e^{-2i\sigma(t)}\, \mathrm{d}t$$

$$\sigma(t) = \int_{-T}^{t} \gamma H_{\mathrm{eff}}(t')\, \mathrm{d}t'.$$

En remplaçant θ par sa valeur, on obtient :

$$I = \int_{-T}^{+T'} \frac{\alpha}{\alpha^2 + (\gamma H_1)^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\gamma H_1)\, e^{-2i\sigma(t)}\, \mathrm{d}t$$

$$= \int_{-T}^{+T'} \frac{\alpha}{[\alpha^2 + (\gamma H_1)^2]^{3/2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\gamma H_1)\, e^{-2i\sigma(t)}\, \mathrm{d}\sigma(t).$$

Séparons l'intervalle $(-T, +T')$ en n intervalles dans lesquels la fonction $\frac{\alpha}{(\alpha^2 + (\gamma H_1)^2)^{3/2}}$ $\frac{\mathrm{d}(\gamma H_1)}{\mathrm{d}t}$ est monotone. L'application de la seconde formule de la moyenne (7) dans chacun de ces intervalles permet de majorer $|I|$, ce qui conduit à :

$$|I| < \sqrt{2}\,(n+1) \left| \frac{\alpha}{(\alpha^2 + (\gamma H_1)^2)^{3/2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\gamma H_1) \right|_{\max.}$$

$$P \leqslant \frac{(n+1)^2}{2} \left\{ \left| \frac{\alpha}{(\alpha^2 + (\gamma H_1)^2)^{3/2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\gamma H_1) \right|_{\max.} \right\}^2.$$

La correction du 1er ordre à l'approximation d'ordre 0 est donc effectivement très faible si la condition (10) est satisfaite et si la variation de γH_1 est assez régulière pour que n ne soit pas trop grand.

VII. **Conclusion.** — En résumé, cette étude montre le rôle très important que joue la répartition du champ haute fréquence sur la forme de raie.

Dans de nombreux cas la raie présente près du centre une sorte de saturation ; sa largeur dans cette région ne dépend pas de γH_1. Les ailes de la raie dépendent de γH_1 mais restent très faibles.

Les études théoriques faites avec l'hypothèse de répartition $H_1(t)$ en pulses rectangulaires ou avec des répartitions qui introduisent de brusques discontinuités dans $\gamma H'_1$, donnent des largeurs incorrectes pour les grandes valeurs de γH_1.

Manuscrit reçu le 3 avril 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Kusch (P.), Millman, Rabi (I.), *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 765.
[2] Brossel (J.), Cagnac (B.), Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 6.
[3] Torrey, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 293.
[4] Salwen (Harold), I. *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1274 ; II et III *Phys. Review.* 1956, **101**, 621-623.
[5] Kusch (P.), *Phys. Review.* 1956, **101**, 627.
[6] Rabi (I. I.), Ramsey (N. F.), Schwinger (J.), *Rev. Mod. Physic*, 1954, **26**, 167.
[7] Whittaker (E. T.) et Watson (G. N.), A course of Modern Analysis (3e édition), p. 66.

INFORMATION

Union Internationale de Cristallographie. — *4me Assemblée Générale et Congrès International.*

L'Union Internationale de Cristallographie, ayant accepté l'invitation du National Research Council of Canada, organise la 4e Assemblée Générale et le Congrès International au Canada, du 10 au 17 juillet 1957. Le Congrès sera suivi de deux symposiums les 18 et 19 juillet. Au Congrès seront présentées des communications sur tous les aspects de la recherche en cristallographie. Les symposiums porteront sur les techniques physiques d'intérêt cristallographique et sur la diffraction électronique. Grâce à la coopération de Mc Gill University et de l'Université de Montréal, le Congrès se tiendra dans cette ville. Des excursions techniques sont prévues dans les provinces de Québec et de l'Ontario.

Le Comité Canadien National de Cristallographie fait fonction de Comité local pour l'organisation du Congrès. Il a préparé une brochure donnant les détails sur le programme et les formalités. Cette brochure peut être demandée à M. H. Curien, secrétaire de l'Association française de Cristallographie, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e), France ; ou au Secrétaire Général de l'Union Internationale, Dr D. W. Smits, Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie, Bloemsingel, 10, Groningen, Hollande ; ou au Secrétaire du Comité canadien, Dr W. H. Barnes, Division of Physics, National Research Council, Ottawa 2, Ontario, Canada (porter sur l'enveloppe la mention «personal») ; ou au Président du Comité du Programme, Dr W. N. Lipscomb, School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.

PRODUCTION DE COURANT CONTINU PAR UNE DÉCHARGE EN HAUTE FRÉQUENCE. I

Par Mlle M. CHENOT,
École Normale Supérieure des Jeunes Filles.

Sommaire. — L'étude détaillée de la force électromotrice et de l'intensité du courant a été faite pour un tube à hydrogène excité sur une fréquence de 7,69 MHz, en fonction de la pression du gaz et de la tension d'excitation. Les réseaux de courbes font apparaître des domaines déterminés de pression qui correspondent à des maxima de courant ; ils mettent en évidence les changements de polarité du tube. Le fonctionnement de la décharge haute fréquence provoque le dépôt sur les électrodes internes de films minces, vraisemblablement formés de silice, qui modifient l'intensité du courant et la force électromotrice. La résistance interne du générateur continu équivalent au tube a été examinée en l'absence et en présence de films.

L'existence de charges d'espace importantes dans un tube à gaz raréfié, excité en haute fréquence, donne lieu à la production d'un courant continu dans un circuit relié à deux électrodes internes placées dans des positions convenables par rapport aux électrodes externes d'excitation. Les effets obtenus dans la vapeur de mercure saturante à la température ordinaire ont été décrits dans deux articles antérieurs [1], [2]. J'ai signalé brièvement dans le second l'influence de la pression du gaz et celle de la fréquence de l'excitation H. F. sur le débit en courant continu ; l'examen plus détaillé de l'action de ces deux paramètres a été poursuivi ; il a mis en évidence des particularités intéressantes dont l'étude préliminaire s'impose avant d'aborder la comparaison des résultats en fonction de la fréquence.

1. **Dispositif expérimental.** — Le montage est le même que celui utilisé précédemment. Le tube en verre Pyrex (*fig.* 1) est muni d'électrodes internes

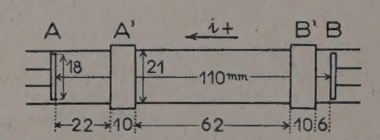


Fig. 1. — Disposition des électrodes.

circulaires en aluminium et d'électrodes externes en ruban de laiton, dont les positions demeureront fixes pendant toutes les mesures. L'emploi de la vapeur de mercure sous différentes pressions étant peu commode, les expériences ont été faites dans l'hydrogène pur, introduit à l'aide d'un osmorégulateur en palladium, et débarrassé de la vapeur de mercure provenant de la jauge de Mac Leod par l'interposition de deux pièges à air liquide. L'hydrogène a aussi l'avantage de réduire les phénomènes de pulvérisation cathodique [2].

L'oscillateur est maintenu à chaque fréquence dans des conditions constantes de fonctionnement. Il est couplé à un résonateur variable constitué par une bobine à plus ou moins grand nombre de spires reliée aux électrodes externes ; pour les plus grandes longueurs d'onde, le résonateur est complété par un petit condensateur variable placé en parallèle sur le tube. L'accord du résonateur et de l'oscillateur est réalisé en l'absence de toute décharge dans le tube ; une diminution progressive de leur distance entraîne alors une croissance régulière de la différence de potentiel H. F. d'excitation. Il est évident que l'apparition d'une décharge altère en général l'accord et réduit de façon notable dans certains cas la valeur maximum de la tension H. F. qu'il est possible d'obtenir. Dans ces conditions, il arrive qu'une variation de sens donné du couplage oscillateur-résonateur entraîne une variation irrégulière de la tension H. F. ; lorsque le cas s'est produit, nous avons vérifié que le débit de courant continu ne dépendait que de la tension et non du couplage correspondant, si toutefois la forme de la décharge restait la même ; sinon, pour la même excitation, à chaque régime de décharge correspond une valeur particulière du courant.

2. **Mesures.** — Sur une fréquence déterminée, la pression de l'hydrogène étant fixée, on mesure l'intensité i du courant continu débité par le tube dans un microampèremètre relié directement aux électrodes A et B, dont la résistance représente celle du circuit extérieur, ceci pour différentes valeurs de la tension H. F. d'excitation U. Le sens positif choisi pour le courant est celui du débit propre du tube dans le circuit extérieur, lorsque l'électrode A est pôle positif du générateur équivalent au tube. On recommence les mesures pour d'autres valeurs de la pression. Pour obtenir des mesures cohérentes, l'ordre des opérations effectuées a de l'importance en raison de phénomènes d'hystérésis ; les mesures suivantes ont été faites en opérant toujours par excitation décroissante à

partir de l'excitation maximum réalisable à la pression considérée. On peut alors tracer les réseaux de courbes qui représentent la variation de l'intensité i, soit en fonction de la tension d'excitation à pression constante, soit en fonction de la pression à tension d'excitation constante. On relève également la courbe du potentiel d'allumage du tube et celle du potentiel d'extinction en fonction de la pression pour la fréquence utilisée. Les mesures sont répétées à diverses fréquences.

3. **Réseaux de courbes.** — Pour le tube en service, dans le domaine de fréquences étudié, la décharge peut assumer des régimes très variés ; à ces divers comportements doivent correspondre des formes différentes de réponse en courant continu. C'est ce que montrent les réseaux de courbes ; à chaque fréquence, il existe une ou plusieurs zones de pression privilégiées quant au débit de courant, qui correspondent à des aspects lumineux différents de la décharge. On observe des inversions de polarité soit par variation de pression à excitation constante, soit par changement de l'excitation à pression constante [3].

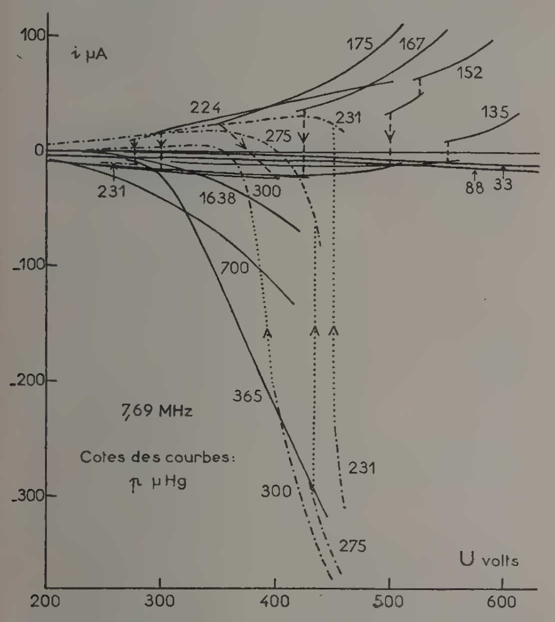


Fig. 2. — Intensité du courant à pression constante en fonction de l'excitation H. F.

La figure 2 représente les courbes de l'intensité du courant en fonction de l'excitation à pression constante pour une fréquence de 7,69 MHz. Aux plus faibles pressions, la décharge assez diffuse, plus brillante au milieu du tube, ne donne lieu qu'à un faible débit continu de sens négatif. On atteint ensuite des pressions pour lesquelles, aux plus grandes excitations, la décharge s'étend brillante jusqu'à l'électrode de gauche avec un débit de sens positif beaucoup plus grand ; à chaque pression dans ce domaine, quand l'excitation décroît, le courant diminue, puis retombe brusquement à une petite valeur négative au moment où la partie brillante à gauche de la décharge se raccourcit subitement ; la discontinuité intervient pour une excitation d'autant plus faible que la pression est plus élevée ; en général la tension d'excitation augmente un peu au moment du changement de régime ; une augmentation particulièrement marquée apparaît sur la courbe correspondant à $p = 175\ \mu$; des états intermédiaires sont visibles à certaines pressions ($p = 152\ \mu$). Ensuite on atteint une zone de pression où, aux grandes excitations, la décharge brillante s'étend vers l'électrode de droite aussi bien que vers la gauche du tube, mais plus brillante à droite, ce qui correspond à une polarité initiale inversée ; dans ce domaine, quand on diminue l'excitation, si la pression n'est pas encore trop grande, une nouvelle discontinuité se produit qui correspond à une diminution de brillance de l'extrémité droite de la décharge ; le courant retombe, puis la polarité s'inverse de nouveau ; à pression plus élevée, la variation du courant est régulière.

Les résultats apparaissent sous une forme plus claire en transformant le réseau expérimental et en traçant les courbes de l'intensité du courant en fonction de la pression à excitation constante. On aboutit au réseau de la figure 3 qui met bien en évidence les domaines de grand débit continu ; pour la clarté de la figure, les courbes n'ont pas été toutes prolongées vers les basses pressions où elles sont très rapprochées. Lorsqu'on fait varier la pression ou la tension d'excitation, les différentes formes que revêt la décharge se caractérisent ainsi nettement par leurs répercussions sur le débit de courant continu, alors qu'il est difficile de les décrire par leur seul aspect lumineux.

Les nombreuses mesures effectuées permettent de corriger une indication antérieure [2] relative à la valeur de la pression qui assure le maximum de courant pour une valeur donnée de l'excitation H. F. ; en fait cette pression, au lieu d'être indépendante de l'excitation, croît un peu quand l'excitation décroît, aussi bien pour les courants positifs que pour les négatifs.

La série des mesures a été répétée pour diverses fréquences qui s'échelonnent de 3,59 MHz à 44,7 MHz. Toutefois l'étude comparative des courbes ne pourra être entreprise qu'après examen de diverses particularités du phénomène.

4. **Variabilité des réseaux de courbes.** — 4.1. La répétition de certaines mesures a fait apparaître une difficulté expérimentale très gênante au premier abord pour la comparaison des réseaux. Si la pulvérisation des électrodes est restreinte par l'emploi

de l'hydrogène, l'activité de la décharge dans ce gaz provoque cependant la formation de dépôts sur les électrodes internes. L'existence de ces dépôts entraîne de profondes modifications des courbes.

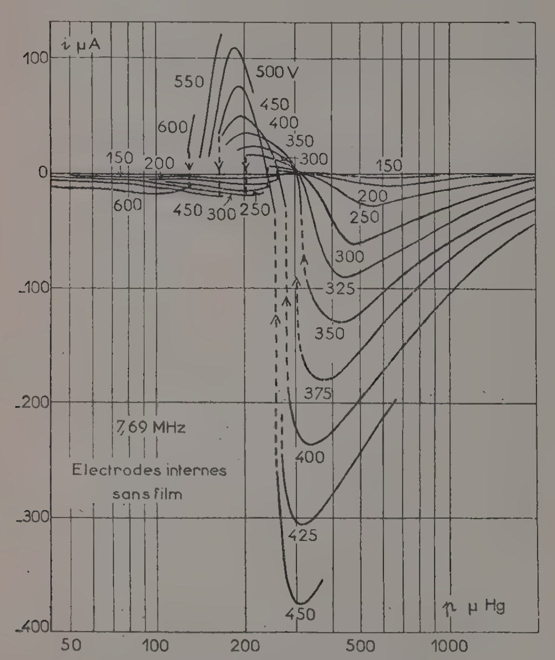


Fig. 3. — Variation avec la pression de l'intensité du courant à excitation H. F. constante.

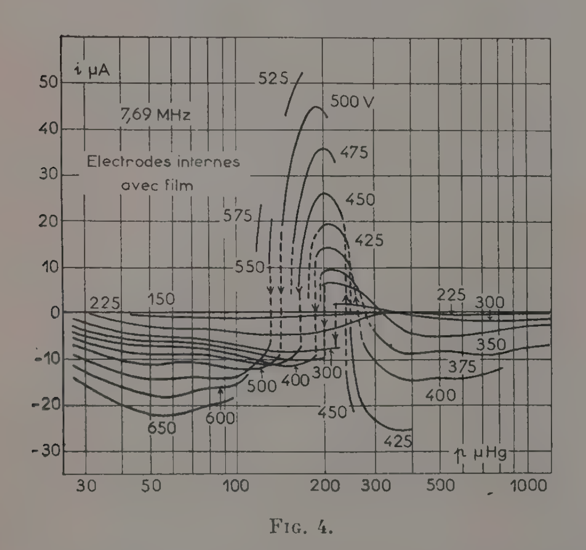


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 en donnent un exemple. Des mesures sur la fréquence de 7,42 MHz avaient décelé des courants de l'ordre de 200 µA dans le sens positif, de 100 µA dans l'autre sens [3]. Les mesures reprises dix mois plus tard sur la fréquence très voisine de 7,69 MHz ne donnaient plus que des intensités environ 4 fois plus petites que les précédentes ; le réseau correspondant est représenté sur la figure 4. Mais en sortant du tube les électrodes montées sur rodages, on s'est aperçu que leur surface présentait des anneaux colorés, avec de brillantes couleurs d'interférences du premier et du deuxième ordre sur l'électrode B, tandis que l'électrode A ne montrait que le début des teintes du premier ordre ; les électrodes étaient donc recouvertes de films minces. Après nettoyage et polissage à l'aide de différents papiers abrasifs, les intensités de courant ont augmenté, surtout pour les courants de sens négatif aux pressions les plus élevées ; on a obtenu précisément le réseau de la figure 3. Il est remarquable de constater que les pressions critiques correspondant aux changements de sens ou aux maxima d'intensité pour les différentes excitations n'ont pas été sensiblement modifiées. Le nettoyage des électrodes n'a pas davantage altéré la courbe du potentiel d'extinction du tube, ni dans l'ensemble celle du potentiel d'allumage qui est seulement un peu relevée au voisinage du minimum.

4.2. On pouvait alors se demander si la force électromotrice du tube E_0, mesurée par la tension e en opposition avec la décharge qui annule l'intensité du courant, accusait aussi des variations importantes. Avec les électrodes nettoyées, la détermination de E_0 ne présente pas de difficultés ; mais si les électrodes sont recouvertes d'un film, elle devient délicate en raison de la faible

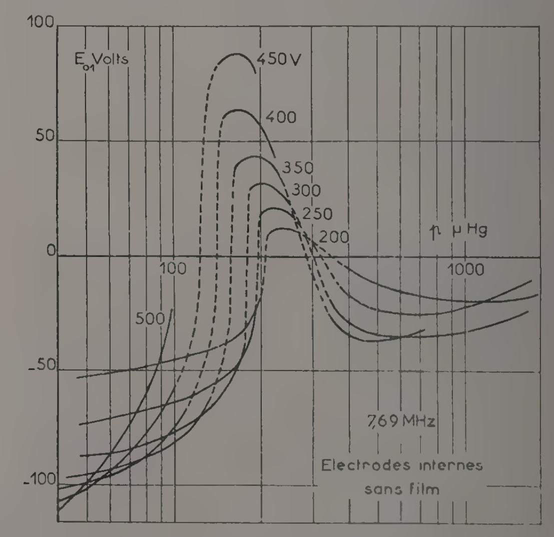


Fig. 5. — Variation avec la pression de la force électromotrice à excitation constante.

intensité du courant et de la forme des caractéristiques $i = f(e)$ qui admettent dans ce cas une tangente d'inflexion voisine de l'axe des e dans

la région où le courant s'annule ; il a donc été nécessaire de relever des morceaux de caractéristiques à pression et excitation constantes pour chaque mesure de E_0. En conséquence les mesures ont été faites pour un nombre assez restreint de pressions et l'on n'a pas essayé de préciser exactement la position des discontinuités ; d'où le tracé des graphiques sur les figures 5 et 6, les

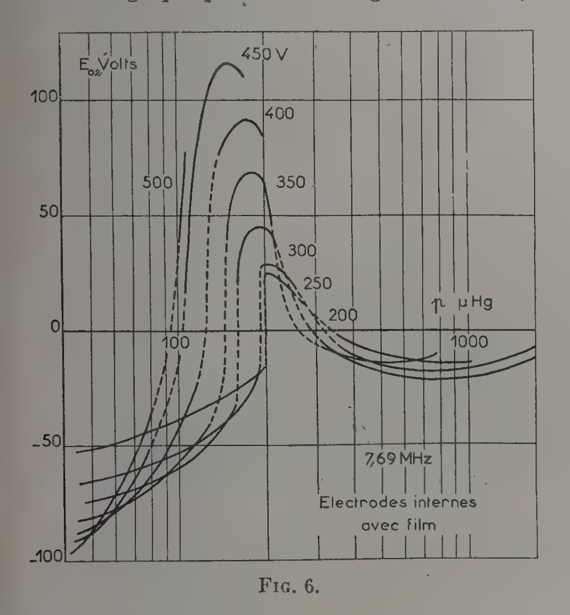


Fig. 6.

parties en trait plein correspondant aux points expérimentaux. On a noté en même temps les valeurs du courant sans tension extérieure ; elles correspondent à des réseaux analogues à ceux des figures 3 et 4, mais un peu décalés vers les basses pressions ; il n'y a pas lieu de s'en étonner, car les électrodes dans l'intervalle des mesures de i d'une part, de E_0 d'autre part, avaient été sorties à plusieurs reprises du tube pour d'autres essais, tandis qu'elles sont restées en place pour toutes les mesures de E_0 et des courants correspondants ; or les positions des électrodes sont très critiques dans ce genre d'expériences (différentes applications utilisent d'ailleurs cette propriété [4]) et, malgré les précautions prises en revissant les électrodes et en replaçant les bouchons rodés, on ne peut garantir l'identité parfaite des positions.

Les films augmentent la force électromotrice du tube lorsqu'elle est positive et la diminuent dans le cas contraire. Le rapport E_{02}/E_{01} des forces électromotrices avec ou sans film, les autres conditions étant les mêmes, dépend de la pression et de l'excitation H. F. (*fig.* 7) ; il varie dans des limites beaucoup moins étendues que le rapport correspondant des courants.

4.3. Les courbes montrent que l'on obtient encore une force électromotrice importante du côté des basses pressions, si bien que l'allure des courbes de E_0 est différente de celle des courbes de courant ; leur comparaison suggère une conductibilité très variable de la décharge avec les zones de pression considérées.

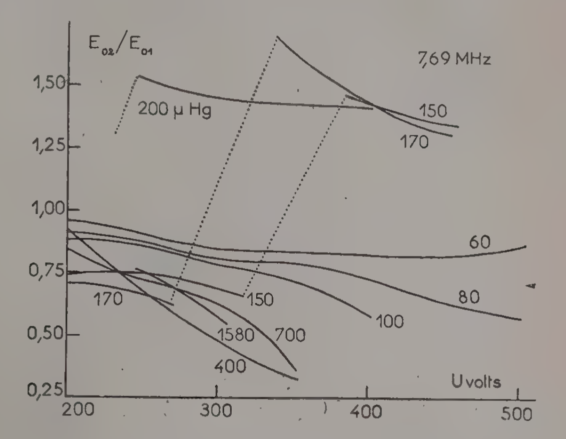


Fig. 7. — Rapport des forces électromotrices en présence ou en l'absence de films.

Dans le cas des électrodes sans film, si l'on néglige la faible chute de tension dans le microampèremètre qui constitue le circuit extérieur de débit et si l'on admet en première approximation [1] que, pour p et U donnés, la force électromotrice E_1 associée à l'intensité du courant i_1 est égale à la valeur E_{01} correspondant à ces conditions, on peut calculer une valeur approchée de la résistance interne ρ_1 du générateur à courant continu équivalent au tube à décharge en écrivant que $E_{01} - \rho_1 i_1 = 0$. Cette résistance ρ_1 (*fig.* 8), de l'ordre de 10 MΩ pour $p = 45$ μ Hg, décroît rapidement à mesure que la pression augmente, passe par un minimum très étalé aux environs de $p = 500$ μ et remonte ensuite ; les changements de polarité du tube introduisent quelques irrégularités dans sa variation et, pour toutes les pressions, elle diminue quand l'excitation H. F. augmente, ce qui est normal puisque l'ionisation du gaz augmente en général avec la tension H. F. appliquée ; avec $U = 300$ V, sa valeur minimum était de 250 000 Ω. Le cas des électrodes avec film sera examiné ultérieurement (§ 6.3.).

Dans les applications pratiques, suivant qu'on s'intéresse à la force électromotrice ou au courant, il peut être plus avantageux de se placer dans l'une ou l'autre des zones de pression ; en outre les variations de E_0 selon l'état de surface des électrodes étant beaucoup plus réduites que celles du courant, l'utilisation de E_0 semble préférable. Il est toutefois évident que la recherche de tubes où le dépôt de couches minces ne risque pas d'intervenir doit être envisagée.

On peut conclure de toutes ces observations que

certains caractères du phénomène à la fréquence choisie dépendent surtout de processus qui interviennent dans le gaz, alors que d'autres dépendent étroitement de la nature de la surface des électrodes ; l'étude du débit de courant continu permet de dissocier les divers effets. Nous reviendrons sur ces points dans la suite.

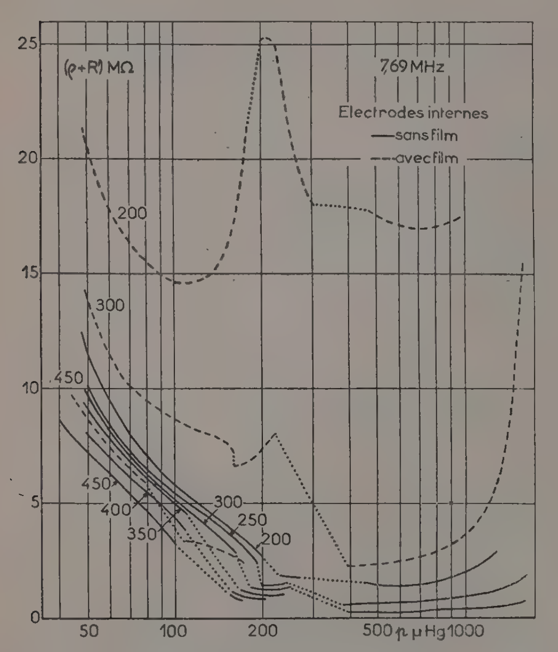


Fig. 8. — Résistance interne du générateur continu équivalent au tube.

5. **Nature des films sur les électrodes.** — 5. 1. Les essais antérieurs dans la vapeur de mercure ont montré le rôle important des ions positifs dans ce genre de décharge ; j'avais donc émis l'hypothèse [3] que les différences de débit provenaient d'une variation dans l'émission d'électrons secondaires sous l'action du choc des ions positifs sur les électrodes, selon que le métal est à nu ou recouvert d'un film ; nous verrons que cette action est en fait peu probable. Une autre hypothèse consiste à envisager une variation de résistance du circuit à courant continu si les couches minces déposées sur les électrodes ont une faible conductivité.

5.2. Quelle est donc la nature des films ? Ils semblent analogues aux dépôts observés par Lodge et Stewart [5] sur les parois de tubes à décharge H. F. (environ 5 MHz) avec électrodes cylindriques externes. Ces auteurs estiment, d'après des mesures d'indice [6], qu'il s'agit de films de silice sous forme de cristobalite ; la silice serait arrachée à la paroi du tube surtout au niveau des électrodes externes par bombardement ionique et se déposerait par diffusion dans les autres régions du tube soumises à un bombardement plus réduit.

Dans les deux cas les couches obtenues ont un grand pouvoir réflecteur et résistent aux agents chimiques. D'autre part, la silice a une résistivité énorme, qui vaut environ 10^{14} Ω.cm pour le quartz à 20° dans la direction de l'axe et 2.10^{16} Ω.cm dans la direction perpendiculaire. J'ai vérifié directement que les films formés dans mes expériences sont isolants. L'électrode est disposée horizontalement, le film tourné vers le bas, à 1 mm environ d'un tube semi-capillaire vertical (diamètre intérieur 2,88 mm), contenant du mercure et relié par un tube souple à un entonnoir ; en soulevant l'entonnoir on écrase légèrement le ménisque de mercure contre l'électrode ; avec une tension de quelques volts, le galvanomètre en série (sensibilité $1{,}16.10^{-8}$ A/mm de l'échelle) ne décelait aucun courant. Le dispositif permet d'explorer la surface de l'électrode. Si l'on élève la tension, on observe le perçage de l'isolant ; les tensions disruptives ont varié de 4 V à 50 V selon l'épaisseur du dépôt ; le sens de variation est d'accord avec celui de l'épaisseur des couches évaluée par les couleurs d'interférences ; mais une correspondance précise n'a pu être établie par suite de la dispersion des valeurs expérimentales. La tension disruptive de lames de quartz d'épaisseur 200 μ est environ de 25 000 V ; bien qu'il n'y ait pas proportionnalité exacte pour les faibles épaisseurs, l'ordre de grandeur trouvé est correct.

Les déterminations d'indices faites par Stewart se rapportaient à des dépôts obtenus par décharge dans l'air raréfié ; Lodge et Stewart n'avaient eu par décharge dans l'hydrogène que des films trop minces pour se prêter à leur méthode de mesure ; ils s'étaient alors demandé si la nature du dépôt était la même dans les deux cas et si les films en présence d'hydrogène n'étaient pas formés de silicium au lieu de silice. L'aspect miroitant des films déposés sur électrodes d'aluminium et les couleurs, qui sont à peu près celles des anneaux de Newton à centre blanc, ne sont pas spécifiques de l'une des substances. En effet, si l'on considère une couche d'épaisseur assez faible pour ne tenir compte que des déphasages dus aux réflexions et réfractions successives des rayons, le calcul du pouvoir réflecteur sous l'incidence normale pour la lumière jaune du sodium donne les valeurs 0,80 dans le cas de la cristobalite et 0,74 dans le cas du silicium (indice de réfraction $n = 4{,}05$, indice d'extinction $k = 0{,}135$, d'après la moyenne des mesures de P. Cotton [7], qui ne signale pas de variations de n et k en fonction de l'épaisseur). Les aspects optiques sont donc très voisins. Mais la grande résistivité des dépôts dans l'hydrogène constitue une forte présomption en faveur de la silice ; je n'ai pas trouvé d'exemple de mesures concernant la résistance de couches minces de

silicium dans la direction normale à la surface, mais il paraît très probable que de telles couches d'un corps semi-conducteur comme le silicium n'offriraient pas de résistance appréciable. Nous admettrons donc que les films sont formés de silice.

5.3. Dans le tube à décharge une certaine dérivation de courant est possible par le pourtour ou la face arrière de l'électrode plongée dans le gaz, ce qui diminue sans doute la résistance réelle ainsi ajoutée au circuit de débit continu. On peut essayer d'avoir une idée de sa valeur par une méthode de substitution ; à pression et excitation H. F. données, telles que la résistance interne du tube soit faible, on mesure rapidement l'intensité du courant i lorsque les électrodes viennent d'être nettoyées pour différentes valeurs de la résistance du circuit extérieur ; puis on répète la mesure après formation des films avec une résistance nulle ; les premières mesures donnent la valeur de la résistance additionnelle R nécessaire avec des électrodes propres pour ramener la valeur de l'intensité à ce qu'elle est en présence des films. On a $E_1 = \rho_1 i_0 = (\rho_1 + R)\, i$; si i est petit par rapport à i_0, on peut écrire $E_1 \simeq Ri$ et, de façon analogue, lorsque les électrodes sont recouvertes de films, $E_2 = (\rho_2 + R')\; i \simeq R'i$, R' étant la résistance au niveau des électrodes, ce qui donne $R'/R \simeq E_2/E_1$, valeur que l'on confond en première approximation avec E_{02}/E_{01}. La mesure de R fournit ainsi une indication sur la grandeur de R' ; dans un essai on a trouvé que la résistance équivalente des électrodes avec les films atteignait 6 MΩ. D'après les valeurs de la résistance interne du tube données plus haut (§ 4.3.), la résistance R' aura moins d'influence aux basses pressions où ρ lui est comparable qu'aux grandes pressions, du moins jusqu'à la région voisine du minimum de ρ. En réalité les phénomènes doivent être plus compliqués, ainsi que nous le verrons plus loin (§ 6.3.).

6. **Formation et rôle des films.** — 6.1. La formation des films n'est pas liée au passage du courant ; elle correspond bien à l'activité propre du gaz ionisé de la décharge H. F. ; mais un débit simultané de courant la modifie dans certains domaines. J'ai fait des essais successifs dans des conditions de pression correspondant à une polarité déterminée. Les films ont été formés pendant un temps variant de 4 heures à 15 heures. Dans la zone des courants négatifs à basse pression, pour une durée totale d'entretien de la décharge H. F. égale à 9 h et $U = 540$ V, avec ou sans débit, les deux électrodes étaient recouvertes d'un film, très mince sur B où la teinte presque uniforme était jaunâtre, plus épais sur A qui montrait des couleurs du premier et du second ordre ; la variation du débit était peu sensible.

Quand la pression est telle que le courant soit positif, dans les deux cas, pour p compris entre 150 et 220 μ et $U = 460$ V, l'électrode A ne présentait pas de film (sauf dans un essai avec débit où deux anneaux colorés très minces se dessinaient vers le bord), tandis que B montrait des couleurs du second ordre et au delà ; la formation des films entraînait une baisse d'environ 30 % du maximum de courant. Enfin aux pressions plus élevées où le courant redevient négatif, avec U = 400 V, en l'absence de débit, A ne portait toujours pas de film et B avait un film comparable à celui du cas précédent ; mais le passage simultané du courant contribuait à former aussi un dépôt sur A ; on observait toujours une très grande baisse du maximum de courant.

6.2. La force électromotrice et la résistance interne du tube dépendent de la composition du gaz ionisé ; il faudrait donc préciser l'influence de l'existence des films sur les charges spatiales.

Des deux actions possibles au niveau des électrodes : émission d'électrons secondaires par bombardement électronique ou éjection par choc d'ions positifs, la seconde ne semble guère possible dans les conditions qui règnent dans le tube. Les ions positifs ne peuvent y être accélérés sur un parcours assez long que par un champ continu ; or les forces électromotrices mesurées renseignent sur la valeur des tensions continues possibles, et elles sont, en général, inférieures à 100 V dans les expériences décrites. Si la pulvérisation cathodique peut se produire avec des énergies assez faibles, le rendement de l'émission secondaire par chocs ioniques est négligeable pour des énergies correspondant à des tensions de cet ordre [8].

6.3. Par contre, l'émission secondaire par chocs électroniques peut intervenir ; le coefficient d'émission est à peu près deux fois plus grand pour la silice (du moins sous la forme de quartz) que pour l'aluminium [9]. Certaines constatations semblent alors curieuses. Si le potentiel d'extinction de la décharge n'est pas modifié, on peut dire, en rejoignant des idées développées par Francis et von Engel [10] que, dans la décharge établie de façon permanente, ce sont surtout les effets d'ionisation dans le gaz qui jouent un rôle pour son maintien ; mais aux pressions correspondant au minimum du potentiel explosif, celui-ci devrait être abaissé, alors qu'il est plus élevé, à moins que les positions respectives des électrodes ne contrarient l'allumage.

En second lieu, le sens des variations de la force électromotrice semble indiquer que c'est toujours à la même extrémité du tube que la variation d'émission secondaire par chocs électroniques joue le plus grand rôle. Le tube pour les mesures de E_0 avait été traité dans les conditions où, à grande pression, les deux électrodes se recouvrent d'un film, mais celui-ci était très mince sur A. Or, des trois domaines où l'on observe des maxima de

courant, celui des courants positifs correspond à l'aspect lumineux de la décharge le mieux caractérisé, avec un espace sombre bien net entre B et B' ; j'ai montré [2] que l'espace sombre était la région importante de la colonne gazeuse pour l'obtention d'une tension continue ; dans ce cas il est donc probable que c'est l'électrode B qui était en jeu ; l'augmentation de l'émission secondaire à son niveau quand le champ H. F. est dans une phase convenable augmenterait l'ionisation du gaz au voisinage, donc la charge spatiale positive et, par conséquent, la force électromotrice du tube. Dans les zones de courant négatif, si la même électrode demeure l'électrode la plus active pour l'émission secondaire, l'ionisation du gaz voisin peut tendre à provoquer une polarisation du tube en sens inverse de celle réalisée à ce moment, donc à diminuer la force électromotrice. L'électrode B jouerait ainsi un rôle privilégié par rapport à A, sans doute à cause de sa proximité plus grande d'une électrode externe d'excitation, sans qu'il soit nécessaire d'attribuer une influence particulière à l'épaisseur du film.

Enfin dans le cas des électrodes avec film, j'ai fait le calcul de la résistance totale du circuit ($\rho_2 + R'$) par le quotient E_{02}/i_2 et comparé les résultats à ceux obtenus pour ρ_1 (*fig.* 8). Les courbes représentant ρ_1 à excitation constante en fonction de la pression étaient voisines ; celles qui représentent ($\rho_2 + R'$) s'écartent beaucoup l'une de l'autre ; on ne peut évidemment pas les déduire par une translation constante des précédentes ; l'écart entre deux courbes tracées pour la même excitation est d'autant plus grand que l'excitation est plus faible. La résistance interne ρ_2, et peut-être la résistance équivalente R', subit donc des changements importants qu'il est difficile d'imaginer à partir des résultats expérimentaux, sans préjuger de l'intervention d'autres actions.

7. **Conclusion.** — Les essais réalisés posent donc de nombreux problèmes dont la résolution nécessite d'autres expériences. En vue d'études ultérieures, ils mettent toutefois en évidence le fait qu'il existe, pour un tube à hydrogène, des conditions de fréquence et de pression pour lesquelles la comparaison des résultats expérimentaux ne peut porter sur les valeurs absolues de l'intensité du débit continu, valeurs sujettes à de grandes variations, en raison de l'activité propre de la décharge H. F. et des modifications corrélatives des électrodes internes, mais que cette comparaison peut porter sur les différentes pressions critiques et, dans une certaine mesure, sur les forces électromotrices. Nous verrons dans un prochain article l'effet de l'emploi d'une fréquence plus élevée.

En dehors de leur intérêt spéculatif pour l'étude générale de la décharge en haute fréquence, les propriétés des tubes à décharge H. F. comme source de tension continue sont susceptibles d'applications diverses, dont certaines ont été déjà décrites par K. S. Lion [11].

C'est à Mlle I. Gazan que je dois la détermination de toutes les valeurs expérimentales qui ont permis le tracé des réseaux de courbes ; qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour la patience inlassable dont elle a fait preuve au cours des mesures. J'adresse aussi tous mes remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière qu'il a bien voulu m'accorder.

Manuscrit reçu le 9 avril 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CHENOT (Mlle M.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 54.
[2] CHENOT (Mlle M.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 101.
[3] CHENOT (Mlle M.), *Appl. sci. Res.*, Section B, vol. **5**, 124.
[4] *Electronics*, décembre 1954, p. 184.
[5] LODGE (J. I.) et STEWART (R. W.), *Canad. J. Research*, 1948, A **26**, 205.
[6] STEWART (R. W.), *Canad. J. Research*, 1948, A **26**, 230.
[7] COTTON (P.), Colloque international sur les propriétés des lames minces solides. Marseille, 1949. C. N. R. S., 1950, p. 71.
[8] MASSEY and BURHOP, Electronic and ionic impact phenomena. Oxford Clarendon Press, 1952, p. 548.
[9] BRUINING (H.), Physics and applications of secondary electron emission. Pergamon Press, London, 1954, pp. 28 et 53.
[10] FRANCIS (G.) et ENGEL (A. VON), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1953, **246**, 143.
[11] LION (K. S.) et al., United States Patents, 7 décembre 1954, nos 2 696 584 et 2 696 566.

CONTRIBUTION A LA MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ (1)

par Mme HUETZ-AUBERT
Docteur ès Sciences, Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Les chaleurs spécifiques des gaz c_p et c_v expriment deux natures d'énergie très différentes, selon que l'on considère les liaisons intermoléculaires ou les degrés de liberté intramoléculaires. Dans le rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, égal aussi au rapport des coefficients de compressibilité isotherme et isentropique χ_Θ et χ_S respectivement, ces deux aspects sont partiellement indépendants : χ_Θ est tributaire des seules forces intermoléculaires que les équations d'état expriment, mais l'imprécision de ces dernières rend souvent nécessaire des mesures directes pour lesquelles nous proposons une méthode ; χ_S, lié de plus aux énergies intramoléculaires, a été mesuré ici au cours d'évolutions cycliques à période longue ; ainsi sont éliminées les absorptions et les dispersions anormales auxquelles on se heurte dans les mesures ultrasonores, tandis que les défauts d'adiabaticité résiduels nécessitent une correction qui, développée ci-dessous sur la base des pertes par conduction, se trouve confirmée par l'expérience.

Les calculs de mécanique quantique, appliqués à l'interprétation des données spectroscopiques, permettent la connaissance des énergies intramoléculaires. On en déduit des valeurs de c_{v_∞} très sûres pour les molécules simples, mais valables uniquement pour une pression p égale à 0. Leur extension à d'autres pressions peut s'envisager par la thermodynamique :

$$\Delta c_p = c_{p'} - c_p = -\Theta \int_p^{p'} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \Theta^2}\right)_p dp \qquad (1)$$

$$\Delta c_v = c_{v'} - c_v = \Theta \int_v^{v'} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2}\right)_v dv. \qquad (2)$$

Mais les variations Δc_p, Δc_v, ci-dessus s'obtiennent à partir de deux dérivations suivies d'une intégration sur une équation d'état $f(p, v, \Theta) = 0$. Comme les forces intermoléculaires que cette dernière exprime sont assez mal connues, la validité des opérations précédentes est limitée à un domaine restreint de température et de pression. D'où la nécessité d'avoir recours à des mesures thermodynamiques de c_p et de c_v, pour p différent de 0.

Le procédé le plus direct consiste à opérer par voie calorimétrique et thermométrique, en mesurant la quantité de chaleur fournie au gaz et l'élévation de température correspondante. Mais la mesure de c_v est très délicate et très imprécise, la capacité calorifique du contenant étant toujours très supérieure à celle du contenu étudié. Quant aux mesures de c_p, elles se prêtent mal à une exploration systématique dans le plan des températures et des pressions.

Certaines méthodes indirectes sont beaucoup plus souples ; l'équation d'état fournit la différence $c_p - c_v$:

$$c_p - c_v = \Theta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v = \Theta p v \alpha_p \beta_v = p^2 v \Theta \beta_v^2 \chi_\Theta \qquad (3)$$

en introduisant le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_\Theta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\Theta$ et les coefficients d'augmentation de pression et d'augmentation de volume $\beta_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v$ et $\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \Theta}\right)_p$.

D'autre part, le rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ s'obtient par des mesures thermodynamiques facilement adaptables à tout le domaine température, pression. γ présente d'ailleurs un intérêt en lui-même puisqu'il intervient directement dans un grand nombre de calculs : détente dans les tuyères, rendement de moteurs thermiques, etc... On subit par contre l'inconvénient de faire appel à l'équation d'état pour son calcul même, sans parler de ses variations avec la pression. En effet, on a :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\chi_\Theta}{\chi_S} = \frac{\beta_S}{\beta_S - \beta_v} \qquad (4)$$

χ_S étant le coefficient de compressibilité isentropique $\chi_S = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$ et β_S le coefficient d'augmentation de pression isentropique $\beta_S = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_S$.

Dans les méthodes dites de mesure de γ, on détermine en fait uniquement χ_S ou β_S, χ_Θ ou β_v étant tirés de l'équation d'état. Nous examinerons successivement ces deux aspects dans une première partie :

(1) Un article plus détaillé sur cette question sera publié ultérieurement aux *Public. Sc. Tech. Min. Air*, Paris.

— Pour χ_Θ ou β_v, nous nous contenterons de faire remarquer que les valeurs tirées des équations d'état sont souvent dans la littérature gratifiées d'une précision très optimiste. Il arrive ainsi qu'on associe à une mesure de χ_S réellement précise une valeur de χ_Θ qui l'est dix fois moins. Nous établirons les domaines de validité de certaines équations théoriques en fonction de la précision recherchée.

— Pour χ_S ou β_S, une étude critique des différentes méthodes employées doit permettre un classement des défauts respectifs et un choix entre ceux qui semblent supportables.

Dans une deuxième partie, nous proposons une nouvelle méthode de mesure de χ_S. Dans une troisième partie, enfin, nous décrivons les montages expérimentaux et nous exposons nos résultats en les confrontant avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

I. Étude critique des mesures de $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.

A. La connaissance de χ_Θ ou de β_v. — Bien que le but essentiel de ce travail soit la mise au point d'une méthode de mesure de χ_S, nous nous proposons cependant d'en déduire γ, de calculer c_p ou c_v par l'intermédiaire de $c_p - c_v$, et enfin d'étendre ces valeurs dans le champ des pressions par les formules (1) et (2). Il nous semble alors indispensable d'étudier les équations d'état qu'il convient d'employer et les domaines de température et de pression où elles donnent χ_Θ, β_v, Δc_p, Δc_v, avec une précision telle que les chaleurs spécifiques puissent être calculées avec une erreur relative inférieure à 2/100 environ et donc identique à celle des meilleures déterminations de c_{v_∞} et c_p, c_v, calorimétriques. La précision sur χ_S étant de l'ordre de :

$$\left|\frac{d\chi_S}{\chi_S}\right| < \frac{1}{1\,000} \qquad (5)$$

on en déduit entre autres que :

$$\left|\frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta}\right| < \frac{1}{1\,000}. \qquad (6)$$

Si on effectue alors des comparaisons entre les valeurs de χ_Θ, β_v, $c_p - c_v$, Δc_p, Δc_v, obtenues par des voies différentes : mesures expérimentales, équations d'état théoriques, semi-empiriques ou empiriques, les conclusions qu'on peut tirer d'une telle étude sont les suivantes :

— Les équations semi-empiriques, d'un emploi beaucoup moins commode que les équations théoriques, n'apportent pas d'amélioration aux résultats obtenus à partir de ces dernières et nous les abandonnerons.

— Pour une température réduite Θ_r supérieure à 2, les équations théoriques de Berthelot et de Rocard [1] conviennent parfaitement aux calculs des variations Δc_p, Δc_v, et de χ_Θ, β_v, $c_p - c_v$, dans un domaine allant jusqu'à une dizaine d'atmosphères environ.

— Pour $1 < \theta_r < 2$ et pour des pressions inférieures à 2 atmosphères, on pourra adopter les moyennes arithmétiques des valeurs tirées des équations de Berthelot et de Rocard [1] et admettre qu'on commet alors une erreur inférieure à la moitié de l'écart entre ces deux valeurs ; par exemple, on aura :

$$|d\chi_\Theta| < \frac{\chi_{\Theta\,\mathrm{Roc}} - \chi_{\Theta\,\mathrm{Bert}}}{2}. \qquad (7)$$

Ces erreurs seront de l'ordre de grandeur de ce que nous nous étions fixé comme maximum tolérable ; en particulier l'inégalité (6) sera vérifiée. Dans ce domaine, l'emploi de ces deux équations d'état est donc parfaitement admissible ; il a l'avantage d'être très général et fondé par des considérations théoriques.

— Pour $\Theta_r < 1$ ou pour des pressions supérieures à deux atmosphères dans l'intervalle $1 < \Theta_r < 2$, seules les équations empiriques pourraient donner, et donnent parfois comme celle de Koch [2] pour l'eau, des résultats satisfaisants. Mais seule l'étude des variations Δc_p, Δc_v, qu'on prétend utiliser ici, permet de tester leur exactitude. Il est préférable d'opérer, comme on est obligé de le faire près de la liquéfaction ou au voisinage du point critique, et de mesurer directement χ_Θ ou β_v.

Une telle mesure sort du cadre de ce travail d'aspect plus général et théorique et nous utiliserons la moyenne arithmétique des valeurs de Berthelot et de Rocard pour χ_Θ, β_v, Δc_p, Δc_v ; nous calculerons les erreurs par des formules identiques à celle citée plus haut pour le cas particulier de χ_Θ (7). La précision relative sur les résultats étant prédéterminée, cela nous empêchera de les utiliser, autrement qu'à titre indicatif, dans des domaines où les forces intermoléculaires introduisent beaucoup plus que des termes correctifs par rapport à l'équation des gaz parfaits. Ce point de vue a cependant été négligé par beaucoup d'auteurs ; c'est ce qui explique qu'on possède, pour le butane par exemple, dans les conditions ordinaires, plusieurs valeurs de γ différant de 2 à 3/100. Ce ne sont pas les mesures de χ_S qui en sont responsables, comme on le pense généralement, mais les valeurs de χ_Θ, obtenues par des relations d'état que parfois on ne juge pas utile de préciser.

B. Les mesures de χ_S ou de β_S. — Nous laisserons de côté désormais les déterminations de χ_Θ ou de β_v que nous supposerons obtenus d'une manière quelconque, pour nous consacrer à l'examen des mesures de χ_S et de β_S. Celles-ci reviennent toujours à repérer les variations Δp, Δv, ou Δp, $\Delta\Theta$, au cours d'une évolution aussi isentropique que

possible. Une variante relative au couple p, v, est très souvent utilisée ; elle consiste à mesurer un paramètre attaché à ces deux variables ; ce peut être la vitesse du son par la formule classique :

$$\mathcal{U}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{v}{\chi_S}. \tag{8}$$

Ce peut être également la période d'un oscillateur qui impose au gaz les évolutions p, v, et pour lequel les variations de pression agissent comme des forces de rappel supplémentaires.

Résumons rapidement les exigences d'une mesure correcte de χ_S ou de β_S :

Tout d'abord, quelle que soit la méthode, les variations Δp, Δv, $\Delta\Theta$, doivent être suffisamment petites pour être assimilées à des *différentielles.*

D'autre part, au cours des détentes expérimentales, les conditions dans lesquelles les formules donnant χ_S ou β_S ont été établies doivent être effectivement réalisées :

Cela exige en premier lieu que la *détente soit réversible.* Il est donc préférable d'employer des évolutions continues comme celles que produisent les ultrasons, plutôt qu'une détente, comme celle de Lümmer Pringsheim, où une partie du gaz se trouve expulsée par la discontinuité de pression à des vitesses, fonctions des surpressions initiales, mais de l'ordre de 100 mètres/seconde.

L'évolution ne doit pas non plus s'effectuer dans un *temps trop court.* En effet, d'après la théorie cinétique, l'état du gaz, après une perturbation, est fonction du temps et le nouvel état d'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps théoriquement infini. Pratiquement, si l'équipartition des trois degrés de translation est bien réalisée en un temps peu supérieur à la durée d'un libre parcours moyen, l'équilibre des degrés de rotation et de vibration n'est atteint qu'au bout de quelques 10^3 et 10^5 chocs environ. La durée de l'évolution doit donc être nettement supérieure au temps de relaxation le plus long.

Les deux perturbations que nous venons d'envisager, dues à l'irréversibilité ou à une fréquence excessive, atteignent le principe même de la mesure de χ_S ou de β_S et il est difficile d'en tenir compte en calculant des termes correctifs.

Une dernière condition impliquée par une mesure de χ_S ou de β_S est évidemment de réaliser une *adiabaticité* réelle de l'évolution. Les méthodes « lentes » que nous préconisons sont désavantagées à ce point de vue ; mais l'on peut calculer un terme correctif parfaitement valable et confirmé par l'expérience.

Qu'il s'agisse de la limitation de l'amplitude d'évolution imposée au gaz ou de la réversibilité, il semble préférable de ne pas utiliser la méthode de la détente Lümmer-Pringsheim. Ajoutons qu'elle s'adapte mal, par ailleurs, à des conditions différentes des conditions ordinaires. L'obligation d'utiliser des fréquences basses, nous fera éviter la méthode de la vitesse du son. Il ne reste alors, comme étant à l'abri de toutes ces critiques, que les mesures des variations du couple, p, v, soit directement, comme l'avait fait par exemple Manœuvrier, soit indirectement, en mesurant la période d'un oscillateur. Cette variante est particulièrement intéressante puisqu'elle remplace les deux mesures de Δp et de Δv par la seule mesure de la période de l'oscillateur ; aussi l'avons-nous choisie pour nos propres mesures de χ_S.

II. **Couplage entre un oscillateur et la masse de gaz. Modification de la période et mesure de χ_S.** — A. Principe. — Considérons deux récipients contenant le gaz d'étude et reliés par un tube où l'on place le piston destiné à provoquer les variations Δp, Δv.

Si le piston est un solide S, l'ensemble est simplement un cylindre ; le piston occupe le centre, le gaz les extrémités ; lors des oscillations, les variations de pression sont les seules forces de rappel. C'est le schéma de l'appareil qu'utilisent au Canada Clark et Katz et leurs collaborateurs [3] et avec lequel ces auteurs ont mesuré χ_S pour un certain nombre de gaz à des pressions allant jusqu'à 25 atmosphères (*fig.* 1).

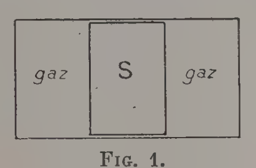


Fig. 1.

Si on emploie un liquide comme compresseur, ainsi que nous l'avons fait nous-même, le tube cylindrique de rayon R affecte la forme d'un U à plan vertical (*fig.* 2).

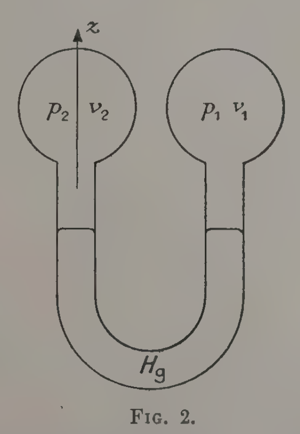


Fig. 2.

Nous étudierons seulement ce deuxième cas, mais les calculs sont identiques lorsqu'on utilise

le piston solide et conduisent à des équations analogues.

Lorsque les ballons sont ouverts, l'élongation z au-dessus de la position d'équilibre de la colonne liquide de masse totale M et de masse spécifique ρ, dans le tube en U, est donnée par :

$$M\frac{d^2z}{dt^2} + 2\pi R^2 \rho g z = 0$$

en supposant pour le moment le système conservatif. La pulsation de cet oscillateur parfait est alors :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{2\pi R^2 \rho g}{M}} = \sqrt{\frac{2g}{L}} \quad (9)$$

L, longueur moyenne de la colonne liquide.

Lorsque les ballons sont fermés sur le gaz d'étude, l'équation des oscillations du fluide parfait devient :

$$M\frac{d^2z}{dt^2} + 2\pi R^2 \rho g z + (p_2 - p_1)\pi R^2 = 0. \quad (10)$$

Si l'amplitude des oscillations est infiniment petite, $p_2 - p_1$ est donné par :

$$p_2 - p_1 = \pi R^2 \left(\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right)\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a z. \quad (11)$$

V_1^0 et V_2^0 étant les volumes des ballons sensiblement égaux à V_0. L'indice a indique que nous avons supposé la détente adiabatique, ce qui n'est pas exact en toute rigueur. En fait, χ_S est relié à $(\chi_S)_a$ par la formule :

$$\frac{1}{\chi_S} = \left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a + \Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a. \quad (12)$$

$\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ représente la correction due à un manque d'adiabaticité et nous l'évaluerons ultérieurement.

En remplaçant $p_2 - p_1$ par sa valeur dans l'équation des oscillations, on trouve la pulsation Ω_p du fluide parfait pour des amplitudes infiniment petites :

$$\Omega_p^2 = \omega_p^2 \left[1 + \frac{\pi R^2}{2\rho g}\left(\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right)\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a\right]. \quad (13)$$

Et par conséquent :

$$\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a = \frac{2\rho g}{\pi R^2 \left(\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right)}\left(\frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2} - 1\right). \quad (14)$$

La mesure de $\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ se ramène à celle des deux pulsations Ω_p et ω_p et à celle d'une constante de l'appareil $\dfrac{2\rho g}{\pi R^2\left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right]}$.

B. Calcul des caractéristiques de l'appareil. — Le principe exposé, il faut vérifier si la méthode satisfait bien à toutes les sujétions d'une mesure de χ_S. La *réversibilité* est réalisée. *A priori*, les *amplitudes* des oscillations, donc les variations Δp, Δv, peuvent être aussi faibles que l'on veut et assimilables à des différentielles. La *fréquence* des oscillations dépend du choix de l'expérimentateur ; il suffit de modifier M. C'est ainsi que Clark et Katz [3] ont utilisé des fréquences allant de 50 à 250 cycles/seconde et que, avec L voisin de 24 cm, nous nous sommes limité à 2 cycles/seconde. Les pulsations étant mesurées à 10^{-4} près, la *précision* du millième recherchée sur χ_S (5) exige seulement que l'égalité suivante soit vérifiée :

$$\frac{\pi R^2}{2\rho g}\left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right]\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a \# 0{,}67. \quad (15)$$

Cette équation établit une première relation entre les caractéristiques géométriques de l'appareil, R, ρ, V_1^0, V_2^0.

Les sujétions particulières à l'emploi du liquide achèvent de fixer la valeur de ces paramètres : en effet, il faut utiliser un liquide de tension de vapeur aussi faible que possible, de grande inertie chimique en face des gaz à étudier et de faible viscosité cinématique. Nous avons donc choisi, malgré sa forte densité, le mercure qui présente en outre l'avantage d'être conducteur de l'électricité, propriété dont nous serons amené à nous servir pour l'entretien des oscillations.

La correction sur χ_S qui tient compte de la présence de mercure à l'état de vapeur dans le gaz d'étude est alors négligeable. On a en effet :

$$\frac{\Delta\chi_S}{\chi_S} = \frac{p_{Hg}}{p_0}\frac{\gamma - 1}{\gamma_{Hg} - 1}\frac{\gamma_{Hg} - \gamma}{\gamma} \quad (16)$$

inférieur à 10^{-4} même lorsque $\Theta = 130$ °C.

De même, le terme correctif dû à la viscosité, calculé en supposant avec Valensi-von Karman [4], un écoulement à couche limite laminaire, pourra être négligé. On a, en effet, ν étant la viscosité cinématique du mercure :

$$\frac{\Delta\chi_S}{\chi_S} = \frac{-\frac{1}{2}\frac{\nu}{R^2}\left[\frac{1}{\omega_p} - \frac{1}{\Omega_p}\right]}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}} \quad (17)$$

quantité qui reste toujours inférieure à quelque 10^{-5}.

Une dernière sujétion, due au liquide, fixe R. En effet, l'emploi d'un tube en U introduit des différences de longueur entre les colonnes élémentaires, depuis $L - \pi R$ jusqu'à $L + \pi R$. Tous ces filets fluides sont heureusement couplés par des forces de viscosité et de capillarité et l'expérience montre que, pour un L donné, il existe un domaine d'amplitude A_m et de rayon R où tous ces filets oscillent avec la même pulsation. Cette unicité des pulsa-

tions se conserve parfaitement dans tout ce domaine amplitude rayon, pour cesser brusquement au dehors. Lui succèdent alors des oscillations des ménisques autour d'un axe horizontal, superposées au mouvement d'ensemble. Ces changements de régime par instabilité sont du reste fréquents en mécanique des fluides.

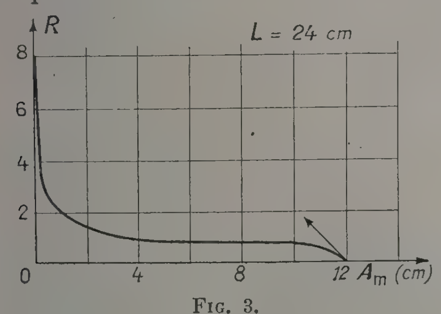


Fig. 3.

La figure 3 montre, pour L voisin de 24 cm, l'aspect de la courbe R fonction de A_m pour laquelle commence à se trouver perturbée la symétrie de révolution des ménisques. En tenant compte d'une marge de sécurité, des rayons de 1,2 cm semblent les maxima convenables avec A_m inférieur à 1 cm.

La détermination de la masse spécifique et du rayon R fixe, d'après la relation (15), la valeur à adopter pour les volumes sensiblement égaux des ballons. On trouve :

$$V_1^0 \# V_2^0 \# V_0 = 500 \text{ cm}^3.$$

Dans ces conditions et même pour une amplitude $A_m = 1$ cm, valeur que nous n'atteindrons même pas dans nos expériences, le fait que les amplitudes ne sont pas infiniment petites introduit sur χ_S une correction :

$$\frac{\Delta\chi_S}{\chi_S} = \frac{1}{8}\left[\frac{A_m \pi R^2}{V_0}\right]^2 (\gamma + 1)(\gamma + 2) \qquad (18)$$

qui n'excède pas quelque 10^{-5} et reste toujours négligeable.

C. Correction de non adiabaticité. — Nous avons donc fixé toutes les caractéristiques géométriques de l'appareil de façon à satisfaire les exigences générales exposées dans la première partie, sauf une : l'adiabaticité. La méthode peut prêter à des critiques à ce point de vue ; en effet, on utilise des cycles lents et, d'autre part, la précision de l'ordre du $\frac{1}{1.000}$ recherchée sur χ_S entraîne l'emploi de volumes V_0 compris entre le litre et le demi-litre ; ce sont là des valeurs faibles si l'on songe aux 50 litres couramment employés par les anciens expérimentateurs. Il est donc nécessaire de calculer le terme correctif $\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ et de vérifier expérimentalement son exactitude. Négligeant les pertes de chaleur par rayonnement, nous ne tiendrons compte que des pertes de chaleur par convection et surtout par conduction.

Les mouvements de convection ne se produisent qu'au voisinage immédiat des parois mobiles. Leur prise en considération introduit, par un calcul que nous ne développerons pas, 2 termes dans $\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ qui sont les suivants :

$$\varepsilon_\Theta p_0 \beta_v + \frac{(\gamma - 1)\pi R^2 A_m}{\chi_\Theta V_0} \qquad (19)$$

ε_Θ étant l'élévation de température subie par le mercure du fait des énergies qui s'y dissipent ; or ε_Θ est inférieur à 10^{-3} °C. Le premier terme est donc négligeable. Quant au second, il reste 10 à 100 fois plus petit que les termes venant des pertes par conduction.

L'importance de ces dernières ne peut pratiquement pas être réduite par un calorifugeage soigné des ballons. En effet, le coefficient de conductibilité des parois reste au moins 50 fois supérieur à celui des gaz les plus conducteurs. Le gaz constitue donc le meilleur isolant et l'on peut admettre, près des parois, une couche limite de très faible épaisseur et où règne un gradient de température élevé ; aux contours, le gaz immédiatement au contact de la paroi à température Θ_0 est lui-même en permanence à la température Θ_0. Par ailleurs, nous supposerons que la répartition de température au sein des ballons possède la symétrie sphérique, c'est-à-dire, que, à la distance r du centre, on a :

$$\Theta = \frac{\mu}{r} + \Theta_0 \qquad (20)$$

μ étant une fonction de r.

Le principe du calcul est alors basé sur l'élimination de dQ entre les deux équations classiques :

$$dQ = c_v\, d\Theta + l\, dv \qquad (21)$$

et :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k}{\rho_g}\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Theta}{\partial z^2}\right) \qquad (22)$$

k pouvoir conducteur du gaz, ρ_g sa masse spécifique. La résolution de l'équation différentielle qui en résulte conduit à la connaissance de Θ, puis de la température moyenne, de la pression moyenne dans chaque ballon à l'instant t. $p_2 - p_1$ est alors donné par :

$$p_2 - p_1 = \pi R^2\left(\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right)\frac{1}{\chi_S} z + 2(\gamma - 1)\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\Theta \alpha z + 2(\gamma - 1)\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\Theta \beta \frac{dz}{dt} \qquad (23)$$

α et β sont fonctions des caractéristiques géométriques de l'appareil et du gaz employé. La réso-

lution de l'équation différentielle des oscillations (10), dans laquelle on remplace $p_2 - p_1$ par sa valeur (23), conduit à :

$$\frac{1}{\chi_S} = \frac{2\rho g}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0}\right]} \left[\frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2} - 1\right] + \frac{3}{2}\frac{(\gamma - 1)}{bR_s \chi_\Theta} + \frac{9}{8}\frac{(\gamma - 1)^2 (\pi R^2)^2 \left[1 - \frac{1}{bR_s}\right]^2}{MV_0 b^2 R_s^2 \Omega_p^2 \chi_\Theta^2} \quad (24)$$

R_s étant le rayon des récipients supposés sphériques et :

$$b^2 = \frac{c_v \rho_g \Omega_p}{2k}.$$

Le premier terme est celui que nous avions trouvé pour $\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$. Les 2 autres tiennent compte des pertes de chaleur par conduction.

A cette correction, il convient d'ajouter les termes dûs aux pertes par convection. L'expression complète de $\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ est alors :

$$\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a = \frac{3}{2}\frac{(\gamma - 1)}{bR_s \chi_\Theta} + \frac{9}{8}\frac{(\gamma - 1)^2 (\pi R^2)^2 \left(1 - \frac{1}{bR_s}\right)}{MV_0 b^2 R_s^2 \Omega_p^2 \chi_\Theta^2} + \varepsilon_\Theta p_0 \beta_v + \frac{(\gamma - 1)\pi R^2 A_m}{\chi_\Theta V_0}. \quad (25)$$

D. ÉTUDE DES OSCILLATIONS DU MERCURE. — Nous avons terminé l'étude de principe d'une méthode qui se révèle capable de satisfaire toutes les sujétions liées à la mesure de χ_S, sous la seule condition de mesurer les pulsations Ω_p et ω_p à la précision de 10^{-4}. Encore faut-il que la stabilité, l'isochronisme de l'oscillateur liquide permettent de définir une pulsation à cette précision, ce qui n'est pas acquis *a priori*. Une étude de l'oscillateur sur le plan de la chronométrie s'impose alors.

Dans le cas particulier choisi, l'expérience met en évidence trois types de perturbations que la théorie permet de réduire ou de corriger [5] :

— Des forces de frottement non linéaire, inhérentes à l'hystérésis capillaire, détruisent l'isochronisme ; on y pallie par l'emploi, non de mercure pur, mais d'amalgame aluminium-mercure pour lequel ces phénomènes sont quantitativement moins importants. Les oscillations sont de plus limitées inférieurement, l'isochronisme augmentant paradoxalement avec l'amplitude.

— La théorie permet de calculer les défauts résiduels avec une précision suffisante ; si les mesures des deux pulsations réelles Ω et ω à ballons ouverts et fermés respectivement sont faites pour la même amplitude A_m, on a du reste :

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{\Omega_p}{\omega_p} \quad (26)$$

et, par conséquent, dans la formule donnant χ_S, il est possible de remplacer le rapport des pulsations du liquide parfait par le rapport des pulsations réelles.

— La condition de conserver le même A_m pour les deux mesures de Ω et de ω impose des oscillations permanentes, d'amplitude constante, donc une réalisation comportant un entretien. Encore ce dernier ne doit-il pas détruire les résultats précédents valables dans le cas restrictif d'oscillations libres.

III. **Réalisations expérimentales et résultats.**

L'entretien des oscillations est obtenu, soit par un asservissement des oscillations, en utilisant par exemple un montage dont le principe a été indiqué par Parodi [6], soit par un auto-entretien. Clark et Katz ont utilisé également des oscillations asservies. Le principe des oscillations auto-entretenues n'a pas été proposé jusqu'ici à notre connaissance.

A. OSCILLATIONS ASSERVIES. — 1° *Principe :* Le montage consiste essentiellement en une plate-forme horizontale asservie à un mouvement harmonique d'amplitude constante et de pulsation variable Ω_a. En plaçant l'appareil destiné à la mesure de χ_S sur la plate-forme, les forces d'inertie de la branche horizontale mettent la colonne de mercure en mouvement ; l'équation s'écrit :

$$\frac{d^2z}{dt^2} + 2\varepsilon\Omega_p\frac{dz}{dt} + \Omega_p^2 z = b_a \Omega_p^2 \Omega_a^2 \sin \Omega_a t \quad (27)$$

et ne diffère de celle qui conduit à la courbe de résonance classique que par la présence de Ω_a^2 dans le second membre. On montre que le maximum de la courbe amplitude en fonction de Ω_a est atteint lorsque :

$$\Omega_a^2 = \Omega_m^2 = \frac{\Omega_p^2}{1 - 2\varepsilon^2} \quad (28)$$

ε tient compte à la fois des frottements visqueux et capillaire. Aucune théorie ne rendant compte correctement du profil des vitesses dans le cas de ces oscillations forcées, nous avons jugé inutile de compliquer les calculs en séparant les deux modes de frottement. On détermine ε expérimentalement en mesurant, pour chaque courbe amplitude en fonction de la pulsation imposée, la largeur $2\Delta\Omega_a$ de la bande passante. On a alors :

$$\frac{2\Delta\Omega_a}{\Omega_p} = 2\sqrt{3}\,\varepsilon. \quad (29)$$

Les pulsations Ω_a étant déterminées à 10^{-4} près, le repérage sur la courbe $A_m = f(\Omega_a)$ du maximum s'effectue avec une précision de l'ordre de 3.10^{-4}. L'erreur sur χ_S est égale à :

$$\left|\frac{d\chi_S}{\chi_S}\right| < \frac{1}{100}. \quad (30)$$

Nous avons donc réservé cette méthode à des corps pour lesquels la précision sur χ_Θ était encore moins bonne, et nous avons choisi l'hexane, l'heptane et le benzène à 130 °C environ et sous 1 atmosphère. En adoptant pour χ_Θ la moyenne des 2 valeurs tirées des équations de Berthelot et de Rocard, l'erreur commise sur χ_Θ est inférieure à :

$$\left|\frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta}\right| < \frac{2}{100}.$$

donc deux fois suprieure à celle sur χ_S.

L'appareil destiné à supporter ces températures de 130 °C est en acier et il se trouve placé à l'intérieur d'une étuve (*fig.* 4).

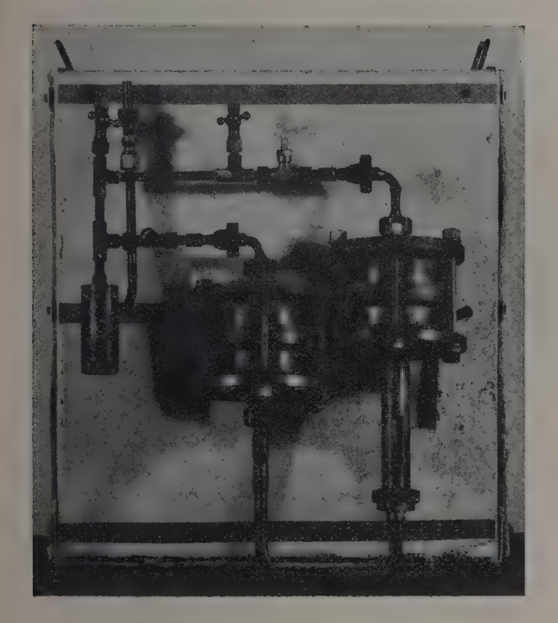


Fig. 4.

2° *Montage :* La principale difficulté consiste à asservir la plate-forme qui supporte l'ensemble à un mouvement harmonique, stable à 10^{-4} près et modifiable continument pour permettre le tracé de la courbe $A_m = f(\Omega_a)$. Ce mouvement harmonique peut être obtenu à partir de la rotation d'un moteur synchrone. Celui-ci est alimenté par un courant de fréquence variable à volonté, mais stable à 10^{-4} près. Nous avons construit un montage d'un emploi très général dont la stabilité est de l'ordre de 5.10^{-5} pour des temps voisins de l'heure [7]. L'oscillateur de commande est une corde vibrante quasi verticale dont il suffit de faire varier la tension pour modifier la fréquence et qui se prête à un auto-entretien électronique facile. La figure 5 représente un des schémas possibles.

Un nœud de vibration est imposé au centre de la corde dont les deux moitiés ont des rôles bien distincts : l'une commande le système d'entretien, l'autre est entretenue. Elles sont toutes deux soumises au champ magnétique d'aimants permanents. La tension induite par une vibration initiale de la première zone commande les grilles

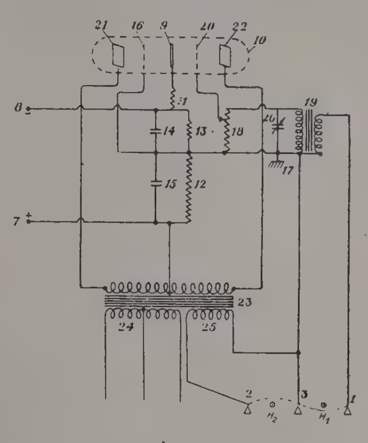


Fig. 5.

d'une double triode par l'intermédiaire d'un transformateur d'entrée. La sortie se fait par un transformateur dont le primaire est fermé sur le circuit plaque ; le secondaire est à deux enroulements distincts : l'un est fermé sur la seconde moitié de la corde, l'autre constitue la sortie proprement dite. Ce signal de sortie commande un amplificateur de puissance dont la sortie alimente le moteur synchrone.

L'entraînement de la plateforme étant ainsi réalisé, le montage est complété par un dispositif d'enregistrement classique qui permet de photographier à la fois les oscillations du mercure de façon à déterminer leur amplitude et une base de temps au 1/50 de seconde pour la mesure de la période. La durée d'une mesure est de l'ordre de la demi-heure.

3° *Résultats :* Les résultats obtenus par cette méthode sont résumés dans le tableau I :

TABLEAU I

	$\frac{1}{\chi_S}$ en cm de Hg à 20 °C (*)	γ Ber.	γ Roc.	γ Moyen	$d\frac{1}{\chi_S}$	dγ
Air étalon	106,2	1,396	1,396	1,396	0,1	0,001
Benzène	77,8	1,054	1,079	1,07	0,8	0,025
Hexane	77,7	1,050	1,074	1,06	0,8	0,025
Heptane	75,6	1,035	1,068	1,05	0,8	0,03

(*) Les nombres de cette colonne sont à multiplier par $1,3289.10^4$ pour obtenir $\frac{1}{\chi_S}$ en baryes.

χ_S est indépendant de l'équation d'état qui n'intervient que pour le calcul de $\Delta\left(\frac{1}{\chi_S}\right)_a$ et la

précision est alors de 1/100. Par contre, l'écart entre les deux valeurs de γ calculées à partir de l'équation de Rocard et de celle de Berthelot est de plusieurs unités sur la deuxième décimale ; cela illustre l'importance de l'équation d'état.

La précision ainsi obtenue sur γ rend illusoire les comparaisons avec les résultats trouvés par d'autres expérimentateurs qui ont utilisé d'autres équations d'état de leur choix ; de même la comparaison avec les valeurs issues des données spectroscopiques permet simplement de constater un accord qu'on doit limiter à la deuxième décimale de γ.

B. Oscillations auto-entretenues. — Les résultats précédents sont peu encourageants, mais ils sont réservés à des corps pour lesquels, vue l'imprécision introduite par les équations d'état, il est inutile de mesurer χ_S avec une précision meilleure. Pour obtenir ce coefficient au 1/1 000 près, nous avons mis au point une méthode d'auto-entretien d'un emploi beaucoup plus souple.

1° *Principe et montage :* Le principe en est le suivant : une section droite de la branche horizontale est pourvue de deux électrodes rectilignes, placées dans le plan de l'U et dans un champ magnétique perpendiculaire. Lors d'une impulsion de courant chaque tube fluide élémentaire est soumis à des forces parallèles à l'axe du tube et qui entretiennent le mouvement. On délivre deux impulsions par période (*fig.* 6). Leur commande s'effectue au

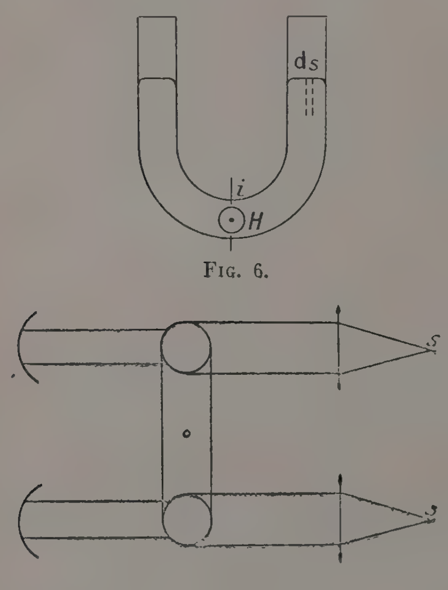


Fig. 6.

Fig. 7.

moyen de deux cellules photoélectriques qui reçoivent chacune, issu de deux lampes identiques, un faisceau lumineux qui traverse au préalable une branche verticale de l'U. Lors des oscillations du mercure, le flux lumineux reçu par les cellules varie (*fig.* 7).

Ces cellules commandent les grilles d'une double triode d'amplification sur le circuit plaque de laquelle est inséré l'enroulement d'un relai polarisé (*fig.* 8). Les contacts du relai commandent les

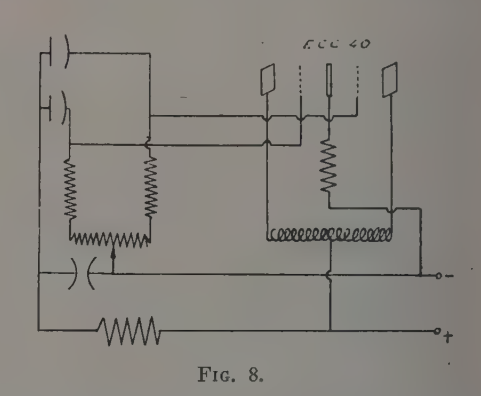


Fig. 8.

grilles de deux thyratrons qui ferment le circuit du mercure sur des batteries de condensateurs préalablement chargées (*fig.* 9). L'impulsion dure environ

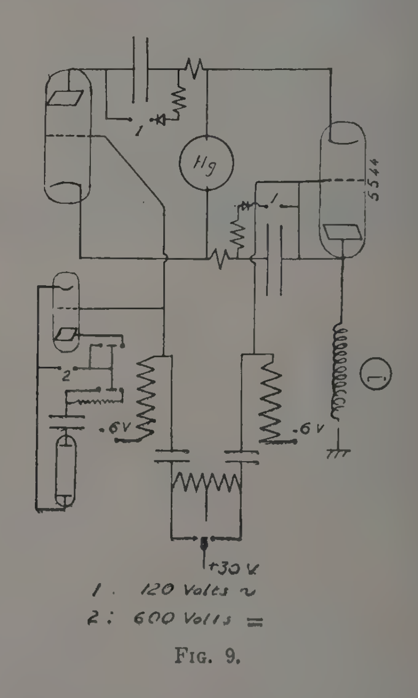


Fig. 9.

1/1 000 de seconde. Le dispositif est complété par un comptage des oscillations et par un stroborama élémentaire synchronisé sur l'impulsion et qui permet de photographier le compteur et la base de

temps. L'avantage principal de ce type d'entretien est de permettre d'appliquer les calculs de perturbation développés pour le mouvement libre puisque, entre deux impulsions, le mouvement de l'oscillateur entretenu peut y être assimilé.

2° *Résultats :* Les expériences avec le montage d'auto-entretien ont porté sur l'air, l'hydrogène, le gaz carbonique, l'oxyde azoteux, le méthane, l'éthane, le propane, le butane et l'éthylène, à des pressions voisines de l'atmosphère et à des températures de l'ordre de 25 °C. χ_S est mesuré avec une précision de 1 à 2 millièmes. Nous avons calculé la valeur de γ pour $p = 0$, soit γ_0; les points expérimentaux ainsi obtenus sont notés A_R et A_B selon que l'équation d'état utilisée est celle de Rocard ou de Berthelot. Pour faciliter les comparaisons, nous avons construit les courbes donnant γ_0 déduit des données spectroscopiques en fonction de Θ et porté également sur les figures les valeurs de γ_0 calculées par d'autres expérimentateurs.

H_2, (*fig.* 10). — Les valeurs calculées par les

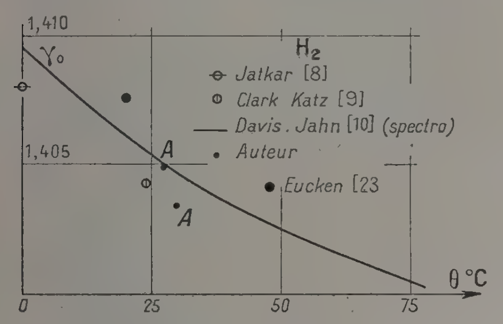


Fig. 10. — Les deux points Clark-Katz et de l'auteur situés sous la courbe n'en devraient être distants que de 2,5 mm.

deux équations sont les mêmes vue la température réduite remarquablement élevée, $\Theta_r \# 9$; l'accord avec les données spectroscopiques est supérieur au 1/1 000, ce qui illustre le bien-fondé de la correction d'adiabaticité. Une valeur, moderne également, obtenue par Clark et Katz, se place aussi sur la courbe théorique ; par contre, la valeur communément admise, tirée du traité d'Eucken [23], datant de 1929, est plus élevée.

Comme gaz triatomique, nous allons prendre l'exemple de CO_2 ; on aboutit aux mêmes conclusions dans le cas de N_2O. Les deux valeurs calculées au moyen des deux équations théoriques (*fig.* 11) s'écartent déjà de 1/1 000, car on a $\Theta_r \# 1$. L'incertitude venant du choix de l'équation d'état est donc du même ordre de grandeur que celle introduite par la mesure de χ_S. Nos valeurs, compte tenu de cette double cause d'erreur, sont en accord avec la courbe déduite des données spectroscopiques. Cette constatation est très intéressante. En effet, seule une mesure effectuée par Kistiakowski et Rice [18], au moyen d'une méthode lente basée sur la détente de Lummer et Pringsheim, est également sur la courbe. Toutes les autres mesures sont en désaccord, d'autant plus qu'elles ont été obtenues à des fréquences plus élevées. C'est ainsi que la mesure de Jatkar [8] par les ultrasons s'écarte de 1/100 de la courbe, tandis que celle de Clark et Katz

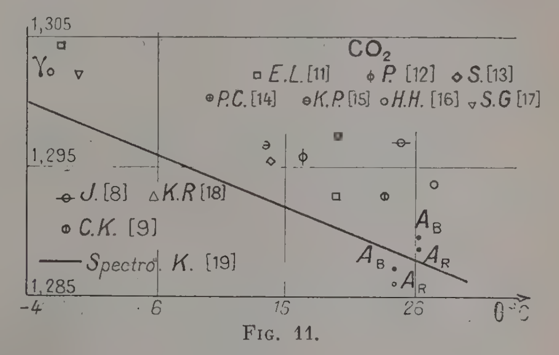


Fig. 11.

est supérieure de 0,5/100 seulement. La valeur communément admise, due à Eucken et von Lude [11], est ici aussi trop élevée.

Nous ne présenterons pas les résultats obtenus pour CH^4 et C^2H^6. L'accord entre nos valeurs et celles déduites des données spectroscopiques est satisfaisant, tandis que la valeur communément admise d'Eucken s'en écarte de plus de 1/1 000.

Pour C_2H_4, on note un désaccord entre les valeurs déduites des données spectroscopiques par Eucken et Parts [24] et complétées ensuite par Justi [25]. et celles extraites du Bureau des Standards de Washington [20]. Nos valeurs coïncident avec celles calculées par Justi [25]. La valeur communément admise est de toutes façons beaucoup trop élevée.

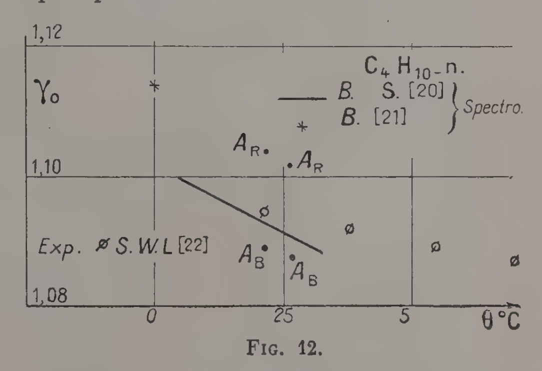


Fig. 12.

Pour C_4H_{10} (*fig.* 12), comme du reste pour C_3H_8, le désaccord entre les valeurs tirées de la spectroscopie se présente également, mais l'importance du choix de l'équation d'état devient ici primordial. L'erreur relative sur χ_Θ est 10 fois supérieure à celle sur χ_S. D'où un écart entre les valeurs calculées au moyen de 2 équations qui atteint 2/100. Les mesures de Sage, Webster et Lacey [22] ne pré-

sentent pas du reste un accord plus satisfaisant avec la courbe. Il est alors impossible de tirer des conclusions ; l'effort expérimental pour ces corps devra porter alors bien moins sur χ_S que sur χ_Θ, pour lequel les mesures directes semblent indispensables.

Bien que nous nous soyons limité ici à la mesure de χ_S, nous signalerons, en terminant, deux extensions que la souplesse de la méthode proposée permet d'envisager :

— On passerait des détentes isentropiques où l'on mesure χ_S aux détentes isothermes où l'on mesure χ_Θ, sans modification qualitative, en faisant simplement tendre vers l'infini la période des évolutions. L'oscillateur utilisé s'y prête particulièrement bien, le pendule liquide conservant ses propriétés lorsque le plan de l'U s'incline jusqu'à devenir quasi horizontal. La composante active de la pesanteur tend vers 0, la période vers l'infini.

— Nous envisageons également la réalisation d'un appareil capable de supporter des pressions de quelques dizaines d'atmosphères ; aucune difficulté de principe ne s'y oppose ; au contraire, l'augmentation relative des forces de rappel dues au gaz augmentera la précision des mesures.

Mais, avant de procéder à ces deux extensions, il fallait éprouver la méthode proposée. Les résultats que nous venons de présenter, en particulier les valeurs obtenues pour CO_2 et H_2 semblent très encourageants.

Quant à χ_Θ, nous avons utilisé pour son calcul deux équations d'état théoriques, les plus intéressantes parmi celles dont on dispose, en attirant l'attention sur les différences considérables qui en résultent et dont, à notre avis, on ne s'est pas assez méfié. C'est pourquoi, nous pensons la mesure directe de χ_Θ indispensable dans certains domaines, surtout là où la mesure de χ_S associée est particulièrement intéressante et commode, c'est-à-dire aux pressions élevées.

Manuscrit reçu le 7 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rocard, Thermodynamique, Masson et Cie, 1952.
[2] Koch, Tables V D I de la vapeur d'eau, Berlin, 1937.
[3] Clark et Katz, *Canad. J. Research*, 1940, **18** A, 23.
[4] Valensi, von Karman, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **227**, 105.
[5] Huetz (Mme) et Huetz (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 768 et 1954, **239**, 1587.
[6] Parodi, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 311.
[7] Huetz (Mme), Bazin (I.) et Huetz (J.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 8 S.
[8] Jatkar, *Indian Inst. Sc.*, 1937, **2**, 1-11.
[9] Clark et Katz, *Canad. J. Research*, A, 1943, **21**, 1-7.
[10] Davis et Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1045.
[11] Eucken et von Lüde, *Z. Phys. Chem.*, B, 1929, **5**, 413.
[12] Partington, *Physik Z.*, 1913, **14**, 969.
[13] Schilling, *Phil. Mag.*, 1927, **3**, 273-301.
[14] Partington et Cant, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1922, **369**, 80.
[15] King et Partington, *Phil. Mag.*, 1930, **9**, 1020-1026.
[16] Hubbard et Hodge, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 978-979.
[17] Sheratt et Griffiths, *Proc. Roy. Soc.*, Londres, A, 1934, **147**, 292 et 1936, **156**, 504.
[18] Kistiakowski et Rice, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 281.
[19] Kassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1838.
[20] Circular C 161 Nat. Bur. Standards, Washington, 1948.
[21] Beek, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 680.
[22] Sage, Webster et Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 1188 et 1309.
[23] Eucken, Handbuch der Exp. Physik de Wein et Harms, 1929.
[24] Eucken et Parts, *Gotting. Nachr.*, 1932, 274.
[25] Justi et Lüder, *Forschg. Ing. Wes.*, 1935, **6**, 209.

ERRATUM

Article de M. A. Papineau (*J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 566). Page 566, colonne gauche, 3e paragraphe, 9e et 10e lignes et page 567, colonne gauche, 12e ligne : *au lieu de :* 2/3, *lire :* — 2/3.

INFLUENCE DES CONTRAINTES MÉCANIQUES SUR L'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE SECONDAIRE DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES POLYCRISTALLINES

Par MM. François DAVOINE et René BERNARD,
Laboratoire d'Optique Électronique et de Physique du Métal, Lyon.
Institut de Physique, Université de Lyon.

Sommaire. — La déformation plastique d'une substance métallique polycristalline semble produire une importante variation du facteur d'émission électronique secondaire. Des expériences ont été faites avec des bandes et des fils métalliques et mettent en évidence un accroissement du coefficient d'émission secondaire d pouvant atteindre 20 % avec le nickel, l'or et le molybdène. Un recuit de ces substances rétablit la valeur initiale de d.

I. Introduction. — En microscopie à émission secondaire le contraste de l'image est conditionné par les variations locales du coefficient d'émission secondaire de l'échantillon. Il s'ensuit que tout facteur susceptible de modifier ce coefficient intervient directement dans la formation de l'image et doit être préalablement étudié et connu si l'on veut évaluer toutes les possibilités offertes par la méthode.

Avec cette intention, nous avons entrepris cette étude sur l'émission secondaire des substances métalliques polycristallines. Le coefficient d qui les caractérise est défini par le rapport $d = \frac{i_s}{i_p}$ de l'intensité secondaire émise par l'échantillon à l'intensité électronique primaire qu'il reçoit.

L'interaction d'un faisceau électronique et d'une surface métallique donne lieu à des phénomènes de réflexion élastique (électrons d'énergie égale ou très voisine de celle des électrons incidents) d'une part, et à l'émission secondaire « vraie » (électrons émis avec une énergie de quelques volts seulement) d'autre part [1]. La fraction d'électrons réfléchis élastiquement pour des électrons primaires de faible énergie (inférieure à 20 V), ou de forte énergie (supérieure à 2 000 V) peut devenir considérable [2].

En fait, nous n'avons étudié que l'émission secondaire « vraie », utilisant, pour le faisceau primaire, des potentiels accélérateurs de quelques centaines de volts, domaine dans lequel l'intensité réfléchie élastiquement est négligeable.

Nous avons alors soumis la substance simultanément à un bombardement électronique et à un effort de traction mécanique, en recueillant l'émission secondaire. Nos essais ont tout d'abord porté sur des bandes métalliques, puis sur des fils. Nous avons observé, jusqu'à présent, le phénomène sur l'or, le nickel, le molybdène.

II. Dispositifs expérimentaux. — 1. Ensemble de pompage. — La contamination des surfaces revêt une importance exceptionnelle pour l'étude des phénomènes d'interaction électrons-matière. L'émission secondaire est en particulier fortement perturbée par les vapeurs de graisse ou d'huile qui peuvent subsister dans l'enceinte [3], [4].

C'est pourquoi nous nous sommes attachés, tout en réalisant un tube démontable, à obtenir un vide aussi poussé que possible et particulièrement exempt de traces de graisse. Bien que les résultats déjà obtenus soient dans leur ensemble satisfaisants nous réalisons actuellement de nouveaux montages en tubes scellés, munis de getters, qui nous permettront de travailler sur des surfaces exemptes de toute contamination et de préciser les limites exactes de validité de nos premiers résultats.

Le schéma général de notre installation est donné figure 1.

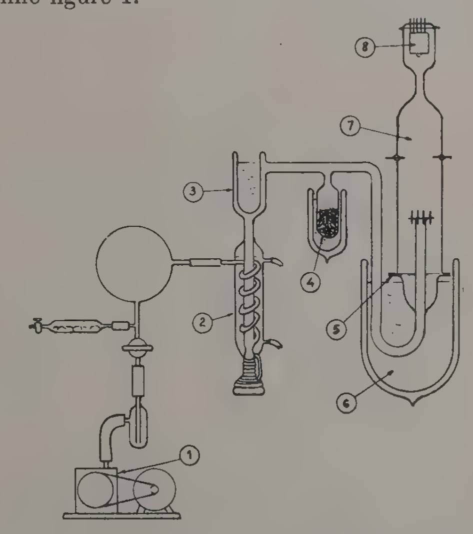


Fig. 1. — Schéma général de l'installation de pompage

Elle comprend une pompe préliminaire 1 et une pompe à vapeur de mercure 2. Un piège à azote liquide 3 et une ampoule de charbon actif 4

assurent un vide de l'ordre de 5.10^{-6} mm de mercure, mesuré avec la jauge à ionisation 8. L'enceinte dans laquelle on travaille 7 est munie d'un rodage plan graissé 5. La graisse Apiezon N a été choisie pour sa tension de vapeur particulièrement faible et, de plus, une paroi froide est réalisée tout près du rodage au moyen d'un récipient contenant le mélange neige carbonique-acétone 6.

2. Dispositif pour l'étude des bandes métalliques. — Le schéma général de montage est donné figure 2.

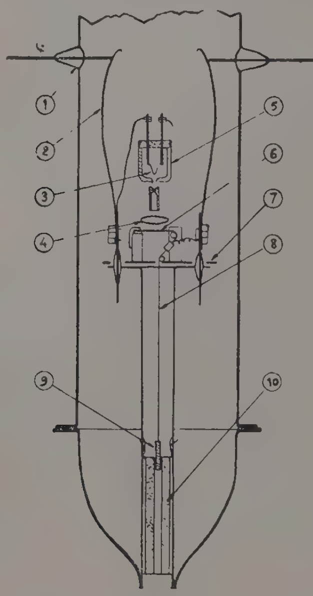


Fig. 2. — Étude d'une bande métallique. Schéma général du montage.

Un spot électronique assez large est obtenu au moyen d'une cathode de tungstène 3 et d'un Wehnelt 5. L'émission secondaire de l'échantillon placé en 6 est recueillie par une grille constituée par un anneau de nickel 4. La traction obtenue au moyen de la bobine magnétique 10 et de la masselotte ferromagnétique 9 est transmise à l'échantillon au moyen d'un fil de molybdène écroui de 0,1 mm. Le socle sur lequel est fixé le dispositif est constitué par une plaque de mumétal de 0,8 mm d'épaisseur. Enfin des passages d'électrodes 1 et des lamelles de cuivre 2 qui viennent au contact lorsque la cloche repose sur son rodage, assurent les différentes connexions électriques.

La figure 3 montre comment est mesuré d. Le microampèremètre I_2 indiquant l'intensité secondaire I_1 fournira la différence : Intensité primaire-Intensité secondaire. Ce montage est préférable à celui qui donnerait directement intensité primaire et intensité secondaire ; l'erreur commise sur d est divisée sensiblement par 2 comme le met en évidence le simple calcul suivant [5] :

On a :

$$I_2 = I_S$$
$$I_1 = I_P - I_S$$
$$d = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \text{ d'où } \Delta d = \frac{I_1|\Delta I_2| + I_2|\Delta I_1|}{(I_1 + I_2)_2} \simeq \Delta I \frac{I}{I_P}$$

alors que dans le cas où on mesure directement $I_1 = I_P$, $I_2 = I_S$ on a :

$$d = \frac{I_2}{I_1} \qquad \Delta d = \frac{I_1|\Delta I_2| + I_2|\Delta I_1|}{(I_1)^2} \simeq \Delta I \frac{I_P + I_S}{I_P^2}.$$

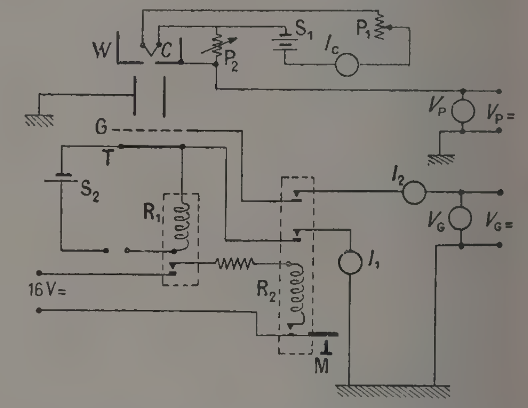


Fig. 3. — Étude d'une bande métallique. Schéma général du montage électrique. (Instruments de mesure et dispositifs de sécurité.)

C : Cathode ; W : Wehnelt ; G : Grille collectrice ; T : Échantillon ; I_c : Intensité chauffage cathode ; P_1 : Potentiomètre chauffage cathode ; P_2 : Polarisation du Wehnelt ; V_P : Tension accélération électrons primaires ; S_1 : Batterie 6 V ; S_2 : Pile 3 V ; R_1 : Relais galvanométrique ; R_2 : Relais ; M : Enclenchement manuel ; V_G : Tension grille collectrice ; I_1 : Intensité primaire — Intensité secondaire ; I_2 : Intensité secondaire.

Sur la figure 3 sont représentés les dispositifs de sécurité que nous avons été obligés d'adjoindre à notre montage pour éviter qu'au moment de la rupture de l'échantillon les deux fragments ne viennent en contact avec la grille collectrice et provoquent ainsi un court-circuit et la destruction des instruments de mesure. La pile S_2, le relais galvanométrique R_1 et l'échantillon lui-même constituent un circuit fermé traversé par un courant de quelques microampères. Au moment de la rupture, le relais R_1 se déclenche et, par l'intermédiaire de R_2, la polarisation de la grille est coupée.

Enfin, le potentiomètre P_2 permet le réglage de la polarisation du Wehnelt et l'obtention, sur l'échantillon, d'un spot de 2 à 3 mm de diamètre. Pour éviter une vaporisation de la cathode de tungstène, on a intérêt à l'utiliser à une température aussi basse que possible. Nous travaillons généralement avec

un courant primaire de l'ordre de 15 à 20 μA. Sur le ruban métallique étudié, d'une largeur de 6 mm et une épaisseur d'environ 1/100 mm, on effectue deux encoches latérales qui assurent la concentration des efforts de traction dans la zone frappée par les électrons.

Cependant, l'utilisation de ces bandes de métal présente de nombreux inconvénients. En particulier, les efforts de traction demeurent, malgré toutes les précautions prises, distribués d'une façon irrégulière et imprévisible. Aussi nous a-t-il paru plus rationnel d'étudier l'émission secondaire d'un fil sur lequel les déformations se produisent d'une façon plus symétrique et plus régulière.

3. Dispositif pour l'étude de fils métalliques. — Nous utilisons pour cette étude un montage décrit par Treloar [6] et représenté par la figure 4.

Autour d'une cathode thermionique 5 sont disposées concentriquement une grille 6 et, tout près d'elle, une anode de nickel 3. Le fil à étudier 4 est tendu parallèlement à la cathode, à mi-distance de la cathode et de la grille. L'anode est constituée par un cylindre de nickel de diamètre 30 mm. La grille est une hélice en fil de nickel $\left(\varnothing = \frac{2}{10}\text{ mm}\right)$ et de diamètre 23 à 25 mm. Comme cathode, nous utilisons un fil de tungstène de $\frac{1}{10}$ mm de diamètre.

Comme dans le cas précédent, les arrivées de courant et les polarisations sont assurées par 1 et 2 et la traction produite par la bobine 10 et la masselotte 9. 8 est un écran de mumétal.

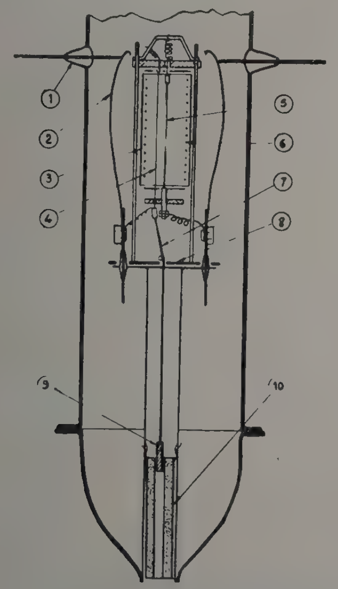


Fig. 4. — Étude d'un fil métallique. Schéma général du montage.

Pour un tel montage, Treloar montre, dans l'article cité en référence, que le courant I_T recueilli par l'échantillon peut être représenté par la courbe

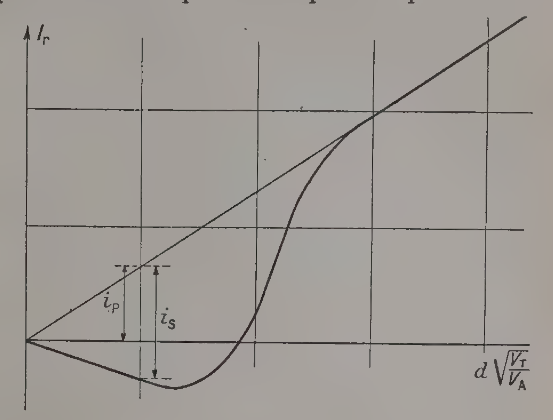


Fig. 5.

figure 5 (p. 8) en fonction de $\varnothing . \sqrt{\frac{V_T}{V_A}}$ si

V_T est le potentiel supposé fixe du fil échantillon,
V_A le potentiel d'anode,
Ø le diamètre de l'échantillon,

et si cathode et grille sont au potentiel 0.

On a ainsi une détermination simple et commode de $d = \frac{I_S}{I_P}$.

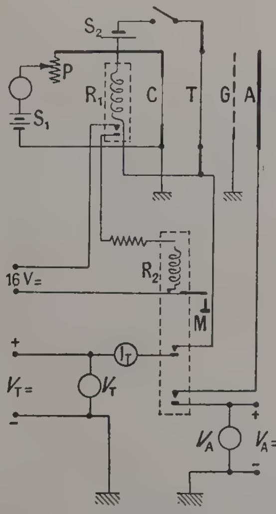


Fig. 6. — Étude d'un fil métallique. Schéma général du montage électrique. (Instruments de mesures et dispositifs de sécurité.)

A : Anode ; G : Grille ; T : Échantillon ; C : Cathode ; R_1 : Relais galvanométrique ; S_1 : Batterie 6 V ; P : Potentiomètre chauffage cathode ; S_2 : Pile 3 V ; I_c : Intensité chauffage cathode ; R_2 : Relais ; M : Enclenchement manuel ; I_T : Microampèremètre ; V_T : Tension échantillon ; V_A : Tension anode.

La figure 6 schématise l'ensemble du montage

électrique et des dispositifs de sécurité que nous avons été obligés d'ajouter, comme dans le cas précédent.

Une méthode simple peut ici être utilisée pour évaluer la déformation de l'échantillon ; on mesure l'élongation du fil dont la longueur initiale est connue (6 cm). Pour étudier l'évolution de l'émission secondaire en fonction de l'allongement de l'échantillon, on trace alors la courbe figure 5 correspondant à différentes valeurs de l'effort appliqué au fil. Mais il convient de remarquer que le diamètre diminue lorsque le fil s'allonge.

En effet, en appelant $\varnothing_1$ le diamètre initial du fil, $\varnothing_2$ son diamètre après une élongation de a %, on a :

$$\frac{\varnothing_2}{\varnothing_1} = \sqrt{\frac{100}{100 + a}}.$$

Ceci, en supposant évidemment que la réduction du diamètre est uniformément répartie sur toute la longueur du fil.

C'est pourquoi, afin de comparer facilement, sur une série de courbes, l'émission secondaire du fil soumis à différentes tractions, nous traçons tout d'abord

$I_T = f\left(\sqrt{\frac{V_T}{V_A}}\right)$ pour un fil non étiré, en prenant son diamètre $\varnothing$ comme unité, puis

$I'_T = f\left(K\sqrt{\frac{V_T}{V_A}}\right)$ pour le fil soumis à une élongation a, avec $K = \sqrt{\frac{100}{100 + a}}$,

III. Obtention du vide et préparation de surfaces étudiées. — Avant chaque opération, les parois de la cloche de verre sont dégazées par chauffage prolongé au chalumeau. L'ensemble du montage intérieur à la cloche est porté à 500° en atmosphère d'hydrogène pendant une heure environ, puis rapidement transporté dans l'enceinte de travail et mis sous vide. Seule, la bobine magnétique ne peut être dégazée par chauffage à haute température : nous la portons cependant à environ 150° dans l'hydrogène avant son introduction dans le dispositif. Par la suite, nous la laissons sous vide de façon permanente et elle se trouve de plus dans la zone refroidie par la neige carbonique.

Pour l'échantillon lui-même, le dégazage préliminaire est effectué au four à hydrogène pendant 1 /2 heure, à 400° pour l'aluminium, 950° pour l'or, 1 100° pour le nickel et le molybdène. De plus, dans le cas de l'emploi de fils, cette désorption est suivie d'un chauffage de l'échantillon par effet Joule, immédiatement avant la mesure (une dizaine de minutes à 1 000°).

Ayant pris cet ensemble de précautions, nous avons comparé les valeurs obtenues pour l'émission secondaire des métaux étudiés à celles que donne la littérature pour des mesures effectuées en tubes scellés.

Dans le cas du ruban métallique, la correspondance est bonne, mais on constate une légère évolution avec le temps lorsque l'échantillon est soumis au bombardement électronique. Pour l'or, par exemple, le maximum d'émission secondaire est bien observé pour une tension primaire de 600 à 1 000 V mais le coefficient d'émission secondaire passe de 1,55 à 1,50 au bout d'une demi-heure de bombardement.

Par contre, dans le cas d'un échantillon sous forme de fil, la correspondance avec les résultats publiés est excellente et nous n'avons jamais constaté d'évolution dans le temps. Ceci est probablement dû au chauffage du spécimen que nous effectuons dans le vide, immédiatement avant la mesure.

IV. Résultats obtenus. — 1° Bande d'aluminium. — De nombreux essais ont été faits avec l'aluminium, métal que l'on peut facilement obtenir à l'état de pureté élevée. Mais, toutes les mesures réalisées sont, à notre avis, fortement douteuses, la couche superficielle d'oxyde pouvant jouer un rôle important dans l'évolution de l'émission secondaire telle que nous l'avions observée. Ces premiers résultats sont rassemblés sur la figure 7. On constate que les mesures ne sont guère reproductibles.

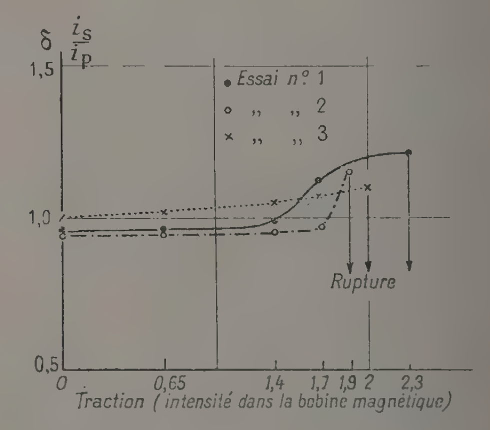


Fig. 7. — Bande d'aluminium $V_P = 300$ V.

Pourtant l'allure générale du phénomène reste la même : un accroissement de l'émission secondaire est toujours constaté ; son amplitude est en général fort élevée (supérieure à 20 %) ; mais la courbe donnant d en fonction de l'effort de traction appliqué diffère d'un essai à l'autre, tandis que les valeurs obtenues pour d en l'absence de contrainte demeurent pour tous les essais très voisines de 1, valeur connue pour l'aluminium pur bombardé par des électrons primaires de 300 volts.

2. Bande d'or. — Pour nous placer dans des conditions meilleures, nous avons repris ces mesures avec de l'or, métal dont l'état de surface est mieux défini en raison de l'absence d'oxydes. Les résultats sont cette fois-ci bien reproductibles (*fig.* 8).

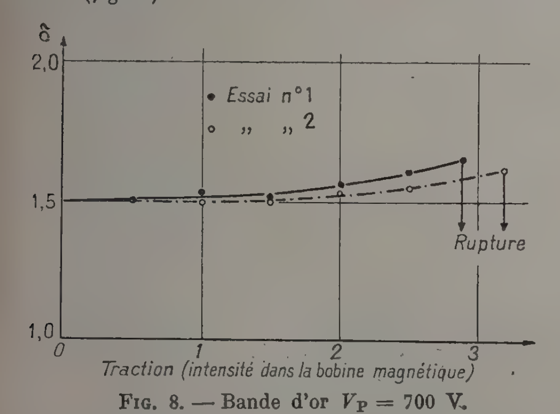


Fig. 8. — Bande d'or $V_P = 700$ V.

Nous constatons que le facteur d'émission secondaire est peu affecté par des déformations faibles, mais qu'il croît ensuite rapidement jusqu'à $1{,}60 < d < 1{,}65$ au moment de la rupture, ce qui, compte tenu de la valeur initiale $d \# 1{,}5$ pour des électrons primaires accélérés sous 750 V, représente une exaltation de 10 % environ.

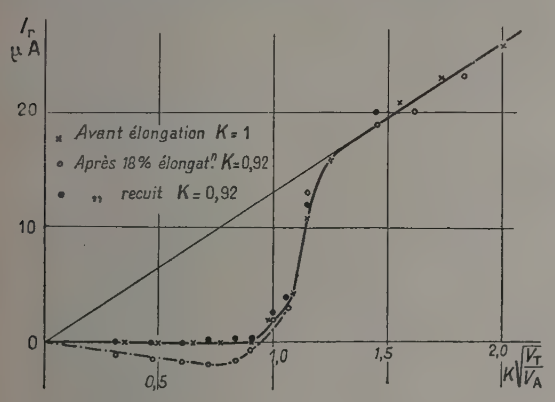


Fig. 9.

V_A Volts	I_T μA ×	○	●
60	26	23	
80	23	20	
100	21	19	20
150	16	19	12
180	11	3	4
200	4,5	2	2,5
250	2	— 0,5	0,2
300	0	— 1,6	0,2
100	0	— 1,8	0,2
600	0	— 1,6	0
1 000	0	— 1,4	0
2 000	0	— 1	0

3. Fil de nickel. — Nos essais avec des fils ont d'abord porté sur du nickel pur caractérisé par un allongement supérieur à 20 %. Le fil bien recuit a un diamètre de 50μ. Dans ces conditions, la zone des déformations élastiques est évidemment très restreinte si bien que nos résultats concernent seulement le domaine des déformations plastiques.

En faisant varier le potentiel d'anode, laissant V_T fixe à 240 volts, nous obtenons pour I_T les valeurs indiquées figure 9 dans trois cas : échantillon non étiré, échantillon étiré à 18 %, échantillon étiré à 18 % puis recuit une dizaine de minutes à environ 900°.

Utilisant la remarque précédente, les courbes ont été tracées en prenant comme abscisse soit $\sqrt{\frac{V_T}{V_A}}$, soit $K\sqrt{\frac{V_T}{V_A}}$, avec $K = \sqrt{\frac{100}{100 + 18}}$ ou $K = 0{,}92$.

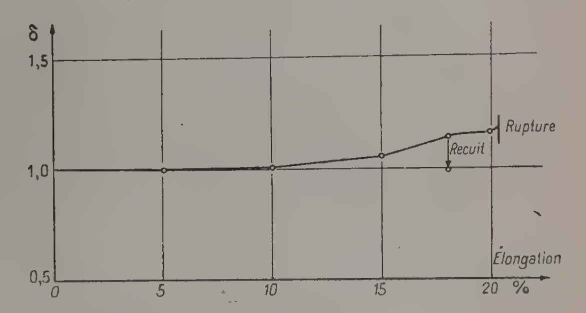


Fig. 10. — Fil de nickel $V_P = 240$ V.

La figure 10 présente l'évolution du facteur d déduite des courbes de la figure 9 et des courbes analogues tracées pour des allongements respectivement égaux à 10 % et 15 %. Nous constatons que l'augmentation du coefficient d'émission secondaire atteint presque 20 %, et que le recuit rétablit d à la valeur qu'il avait initialement, c'est-à-dire 1.

4. Fil de molybdène. — Cette étude a porté sur un fil de molybdène recuit de 40 μ de diamètre et d'allongement maximum 15 %.

Les résultats obtenus sont donnés par les figures 11 et 12 : ils sont très comparables à ceux fournis par le nickel. On constate toutefois une activation de l'émission secondaire déjà appréciable pour une élongation faible.

V. Conclusion. — Les résultats exposés ici sont encore très fragmentaires et demandent à être précisés de différentes manières. C'est pourquoi nous réalisons actuellement des montages en tubes scellés avec lesquels nous nous proposons d'étudier l'évolution du facteur d en fonction du temps depuis l'instant où l'effort de traction est supprimé. Ce point, qui présente un intérêt considérable pour la théorie du phénomène, n'a malheureusement pas

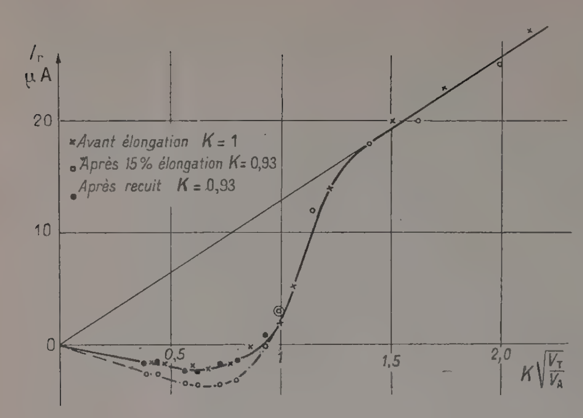


FIG. 11. — Fil de molybdène $V_P = 450$ V.

V_A Volts	I_T μA ×	○	●
100	28	25	
150	23	20	
200	20	18	
300	14	12	
400	5,5	3	3
450	2	0	1
600	0	— 3	— 1,4
750	— 1,5	— 3,4	— 1,6
1 000	— 2	— 3,4	— 2,2
1 200	— 1,8	— 3,2	— 2,2
2 000	— 1,5	— 2,6	— 1,4
2 500	— 1,4	— 2,5	— 1,5

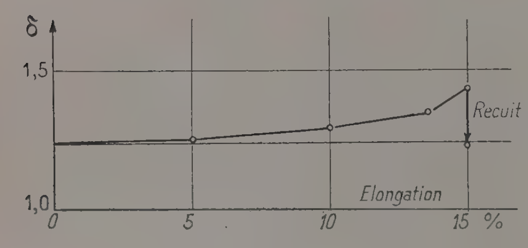


FIG. 12. — Fil de molybdène $V_P = 450$ V.

pu être élucidé avec notre premier dispositif dans lequel le danger de pollution interdisait de prolonger les mesures au delà d'une dizaine de minutes. Les indications que nous avons pu recueillir jusqu'ici sont pourtant en faveur d'une dépendance étroite entre les valeurs de d et l'état d'écrouissage du métal. Nous espérons qu'il nous sera possible bientôt de préciser cette relation (1).

Pour les mêmes raisons, le comportement du coefficient d'émission secondaire d dans le domaine des déformations élastiques n'a pu être étudié avec certitude, et c'est encore un point d'intérêt théorique considérable sur lequel nous comptons bien revenir avec nos tubes scellés.

Dans l'état actuel de nos expériences, il se dégage malgré tout un résultat fondamental que nous pouvons énoncer comme suit :

1) dans le domaine des déformations plastiques, le coefficient d'émission secondaire d'une substance métallique polycristalline croît avec l'importance de la déformation, l'accroissement maximum pouvant atteindre 20 % ;

2) un traitement de recuit supprimant l'écrouissage provoqué par la déformation fait disparaître cette exaltation et ramène le coefficient d à sa valeur initiale.

On pourrait croire qu'il s'agit là d'un effet superficiel (augmentation de la surface émissive par formation de criques et fissurations, perturbations causées par les exoélectrons émis par la surface du métal fraîchement mise à nu) mais les essais auxquels nous nous sommes livrés montrent qu'il n'en est rien. Nous n'avons pas modifié d en attaquant profondément la surface de l'échantillon par meulage ou grattage et l'intensité correspondant aux exoélectrons est d'un ordre de grandeur trop faible pour intervenir ici, comme il est facile de s'en rendre compte en interrompant le courant primaire I_P : I_S tombe alors à une valeur non mesurable. Il semble donc raisonnable de lier l'exaltation de d au phénomène d'écrouissage luimême, c'est-à-dire aux perturbations apportées tant aux limites des cristaux, déplacements des joints, orientation sélective [9] et recristallisation par déformation plastique, qu'aux cristaux euxmêmes sous forme de défauts divers, atomes déplacés, places vacantes, dislocations, lignes de glissement, domaines mosaïques.

L'effet de la contrainte mécanique dépend d'ailleurs de la température à laquelle elle s'exerce. Loin du point de fusion, il se produit surtout des glissements intracristallins et des sous-structures, tandis qu'à température plus élevée on observe le déplacement des joints et la recristallisation. Nous ignorons la température exacte à laquelle est soumis notre échantillon chauffé par le rayonnement de la cathode ; mais dans le cas du molybdène la température atteinte (quelques centaines de degrés au plus) est encore suffisamment éloignée du point de recristallisation pour qu'on puisse affirmer que les perturbations produites sont bien d'ordre intragranulaire.

La similitude des résultats obtenus avec le nickel laisse à penser que dans ce cas aussi l'échantillon est resté suffisamment froid pour que les défauts produits par la contrainte mécanique soient également intragranulaires.

Ces observations conduisent à établir une liaison étroite entre l'exaltation de l'émission secondaire

(1) Des travaux récents de G. WALLIS et H. E. FANSWORTH [7] montrent d'ailleurs l'influence de l'état d'écrouissage sur le travail d'extraction de l'argent polycristallin.

L'étude de l'émission photoélectrique des métaux sous contrainte mécanique, menée dans notre laboratoire parallèlement à l'étude de l'émission secondaire [8], en apporte une nouvelle confirmation.

et la création de défauts intracristallins d'ordre divers, atomes intersticiels, places vacantes, dislocations, lignes de glissement, surstructures, domaines mosaïques.

Ces défauts ont des dimensions allant de quelques mailles cristallines (dislocations) à quelques microns (espaces mosaïques) entre lesquels on retrouve sans doute des domaines non perturbés. Compte tenu de cette image, il est vraisemblable que l'exaltation du coefficient d'émission secondaire mise en évidence par nos mesures macroscopiques présente un caractère statistique moyen. Si cette hypothèse est exacte, d doit varier d'une façon considérable d'un point à l'autre de l'échantillon perturbé. Nous estimons que ces variations locales du pouvoir émissif secondaire seront observables grâce au microscope électronique à balayage dont nous avons entrepris la construction.

Nous serons limités par un pouvoir séparateur de 500 Å environ, mais d'autres difficultés se dresseront encore avant que nous puissions montrer les premières images de dislocations ; sans atteindre ce but ultime la méthode apportera sans doute sur le comportement des métaux soumis à des contraintes mécaniques, des renseignements qui jusqu'ici faisaient défaut.

Manuscrit reçu le 27 mars 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bruining, Physics and application of secondary electron emission, p. 4-5.

[2] Trump (J. G.) et Van de Graaf (R. J.), *J. Appl. Phys.*, 1947, **18**, 327.

[3] Lempicki et MacFarlane, *Nature*, 1951, **167**, n° 4255, 813-814.

[4] Lempicki, *J. Sc. Instr.*, 1955, **32**, n° 6, 221-223.

[5] Gobrecht et Speer, *Z. Physik*, 1953, **135**, n° 6, 331-348.

[6] Treloar (L. R. G.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1936, **48**, 488.

[7] Wallis (G.) et Farnsworth (H. E.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, n° 1, p. 40 et documents obligeamment transmis.

[8] Bernard (R.), Guillaud (C.) et Goutte (R.), Communication à la Société française de Physique, Lyon, le 27 mars 1956, *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**.

[9] Smoluchowski, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, n° 9, 661-674.

REVUE DES LIVRES

Annual Review of Nuclear Science. (1 vol., 14,5 × 23 cm, VI + 447 pages, Annual Review Inc. Stanford, Californie, U. S. A., 1955.)

C'est le volume cinq de cette Revue annuelle de la Science nucléaire qui vient de paraître ; quatorze sujets en font l'objet dont voici les titres et les auteurs

Les transitions électromagnétiques dans les noyaux, M. Goldhaber et J. Weneser.

La distribution de charge dans le noyau, K. W. Ford et D. L. Hill.

Protection contre les radiations nucléaires, E. P. Blizard.

Réactions nucléaires avec des particules lourdes d'énergie moyenne, D. C. Peaslee.

Détection des particules nucléaires (Chambres à détentes et à bulles), W. B. Frotter.

Comparaison de réacteurs pour la recherche, L. B. Borst.

Applications industrielles (Spectrographie de masse), C. E. Berry et J. K. Walker.

Réactions chimiques dues aux radiations, F. S. Dainton,

Spectre de masse et espèces chimiques obtenues par le choc d'électrons de faible énergie, M. Krauss, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring.

Techniques des séparations radiochimiques, H. L. Finston et J. Miskel.

Principes de la radioautographie, W. P. Norris et L. A. Woodruff.

Radiologie cellulaire, R. K. Mortimer et C. A. Beam.

Élimination des radioéléments du corps des mammifères, J. Schubert.

Radiologie et Physiologie, A. Edelmann.

G. Dupuy.

Schrödinger (E.), **Univers en expansion.** (« Expanding universe. ») 1 (vol. relié, 14 × 22 cm, 93 pages, Cambridge University Press, 1956, prix 17 sh. 6 d.)

Au chapitre I, on étudie le comportement de masses d'épreuve et de signaux lumineux dans des univers en expansion ; on montre qu'il y a perte d'impulsion (pour les masses) et rougissement (pour la lumière). On en déduit que notre univers n'est pas statique, comme le montre la diminution des masses au repos, prouvée au laboratoire et dans les étoiles. Dans les chapitres II et IV, on montre que l'hypothèse faite (que les trajectoires sont des géodésiques) est bien confirmée par les théories ondulatoires de la matière et de la lumière. On montre qu'une onde monochromatique lumineuse subit une perte d'énergie proportionnelle à sa fréquence, tandis que ses dimensions linéaires augmentent avec le rayon de l'univers (chap. I : Univers de de Sitter ; chap. II : Théorie des géodésiques ; chap. III : Ondes dans un espace-temps général de Riemann ; chap. IV : Ondes dans un univers en expansion). La lecture de cet intéressant ouvrage n'exige pas une connaissance approfondie de la relativité générale, si l'on admet l'existence de ces univers comme des objets géométriques donnés, que les trajectoires des masses et de la lumière sont les géodésiques, et que des transformations ponctuelles arbitraires dans l'espace-temps sont admissibles.

J. Winter.

INFLUENCE DES CONTRAINTES MÉCANIQUES SUR L'ÉMISSION PHOTOÉLECTRIQUE DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES POLYCRISTALLINES

Par MM. René BERNARD, Clément GUILLAUD et Robert GOUTTE,
Laboratoire d'Optique Électronique et de Physique du Métal,
Institut de Physique, Université de Lyon.

Sommaire. — Les mesures d'émission photoélectrique effectuées sur des échantillons métalliques polycristallins soumis à des efforts de traction ou de flexion, démontrent :

a) que les contraintes mécaniques provoquent un accroissement de l'émission ;

b) que cet effet est réversible dans le domaine des déformations élastiques et irréversible dans le domaine des déformations plastiques.

Introduction. — La découverte récente faite dans notre laboratoire du renforcement de l'émission électronique secondaire provoqué par l'application de contraintes mécaniques à l'échantillon [1], nous a incités à rechercher si un phénomène analogue existait pour les photoélectrons.

1. **Dispositif expérimental.** — Dans une enceinte où règne un vide élevé sont disposés la source de rayonnement ultraviolet et son condenseur, l'échantillon métallique servant de photocathode, une anode collectrice et le mécanisme servant à produire la contrainte. Comme enceinte vide nous utilisons la cloche d'un bloc d'évaporation sous vide à grande vitesse de pompage (300 l/s) [2] (*fig.* 1). Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion d'huile de silicone. La pression, mesurée par la jauge à ionisation, est de 5.10^{-5} mm de mercure.

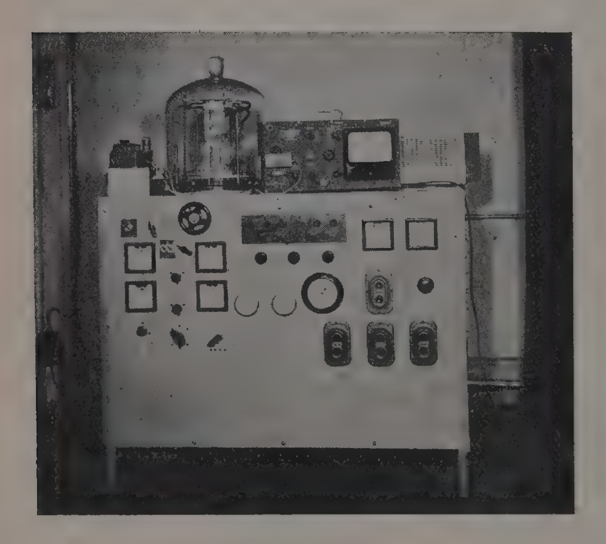


Fig. 1.

La source ultraviolette est une lampe Philips à vapeur de mercure, du type haute pression SP 500, d'une brillance de 30 000 bougies par cm², refroidie par circulation d'eau.

En plaçant devant cette source un écran escamotable, nous avons pu étudier le temps nécessaire à la stabilisation de la lampe (pression, température) et constater que la brillance maximum est atteinte au bout de 30 secondes environ. Nous formons l'image de la partie émissive de la de la lampe (cylindre de $L = 10$ mm et $Ø = 0{,}5$ mm) sur la surface à étudier à l'aide d'une optique de quartz.

L'échantillon est en général constitué par un ruban métallique d'environ 1/100 mm d'épaisseur, 30 mm de long et 10 mm de large. Il est relié à la masse par l'intermédiaire de l'appareil de mesure. Les photoélectrons émis sont recueillis par une grille métallique placée au-dessus de l'échantillon et portée à un potentiel positif (*fig.* 2).

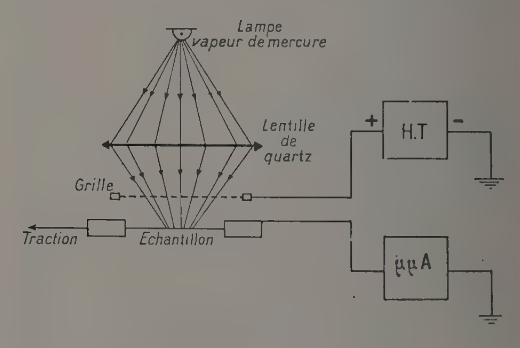


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

L'appareil utilisé pour la mesure du courant photoélectrique est un multimesureur électronique sensible à 5×10^{-12} ampère, à condition de prendre certaines précautions expérimentales.

Pour l'application des contraintes mécaniques, nous avons successivement utilisé divers dispo-

sitifs permettant de réaliser soit une traction, soit une compression superficielles.

Le dispositif de traction est représenté figure 3. Un ruban métallique mince est pincé à ses deux extrémités dans des mâchoires conductrices. L'une de ces extrémités est fixe, tandis que la traction est exercée à l'autre bout au moyen d'un treuil commandé à travers un joint étanche.

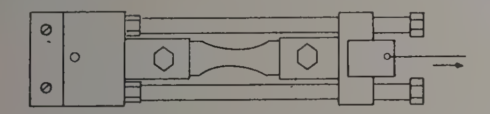


Fig. 3. — Dispositif de traction.

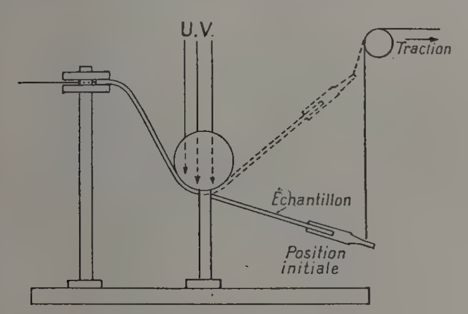


Fig. 4. — Dispositif de flexion.

La figure 4 montre le dispositif de flexion adopté pour l'étude du plomb, de l'aluminium et du laiton. L'échantillon est suffisamment épais, de 1 à quelques millimètres, pour qu'une flexion provoque sur les faces en regard deux efforts opposés, traction d'un côté, compression de l'autre. La bande métallique soumise à la flexion repose par ses bords sur deux demi-cylindres si bien qu'elle s'enroule autour d'eux. L'image de la source ultraviolette se forme sur la bande métallique entre les deux demi-cylindres.



Fig. 5.

En éclairant soit le côté concave, soit le côté convexe, on a la possibilité d'observer l'effet produit par des contraintes de signes opposés, compression dans le premier cas, traction dans le second.

La figure 5 représente l'ensemble du dispositif équipé pour un essai de traction, cloche enlevée.

2. **Mesures statiques.** — Il importait avant tout de vérifier que dans les conditions de vide imposées par notre équipement, il était possible d'obtenir des émissions photoélectriques relativement stables et reproductibles. Dans une première série d'expériences nous avons donc mesuré l'émission de quelques métaux pris au repos et étudié l'influence sur cette émission du degré de vide et des pollutions superficielles.

Pour tous les métaux utilisés (nickel, argent, or, palladium, aluminium), nous avons relevé des comportements analogues ; l'émission photoélectrique croît d'abord rapidement puis lentement en fonction du temps d'irradiation (*fig.* 6). Il fallait s'y attendre car nos échantillons sont naturellement recouverts d'une couche adsorbée physiquement ou même chimiquement. Cette couche, qui contient des gaz et surtout de la vapeur d'eau, réduit d'une façon considérable l'émission photoélectrique du métal sous-jacent, et inversement les causes susceptibles de réduire son importance provoquent un accroissement correspondant du courant photoélectrique. L'action ionisante du rayon-

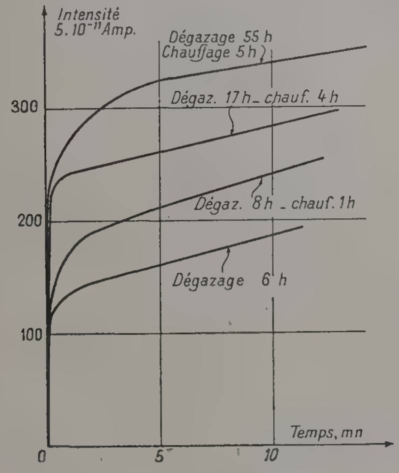


Fig. 6. — Dégazage de l'or.

nement ultra-violet est précisément une de ces causes qui explique l'augmentation de l'émission photoélectrique enregistrée au début de chaque expérience.

Cette interprétation du phénomène est confirmée par les essais suivants :

a) L'émission photoélectrique initiale augmente en fonction du temps pendant lequel l'échantillon a été soumis au vide élevé avant le début de l'irradiation, elle se stabilise ensuite plus rapidement à sa valeur maximum.

b) En chauffant l'échantillon sous vide, on obtient le même résultat mais d'une façon plus rapide et plus complète et les maxima d'émission photoélectrique sont d'autant plus forts que le traitement préalable a été plus long (*fig.* 6).

En fait, le dégazage insuffisant de l'échantillon, la pollution de sa surface par les huiles de silicone non piégées, font que l'équilibre n'est jamais atteint et que l'émission enregistrée évolue en fonction du temps, généralement en augmentant lentement sans qu'il soit possible d'atteindre un palier parfait. Nous avons pu apprécier l'influence d'un vide amélioré en opérant quelques mesures dans une installation en verre vidée par une pompe à diffusion de mercure piégée avec de l'air liquide. Le vide était inférieur à 10^{-6} mm de mercure. Les courants photoélectriques mesurés dans ces conditions sont effectivement un peu supérieurs, mais l'allure générale du phénomène n'est pas changée.

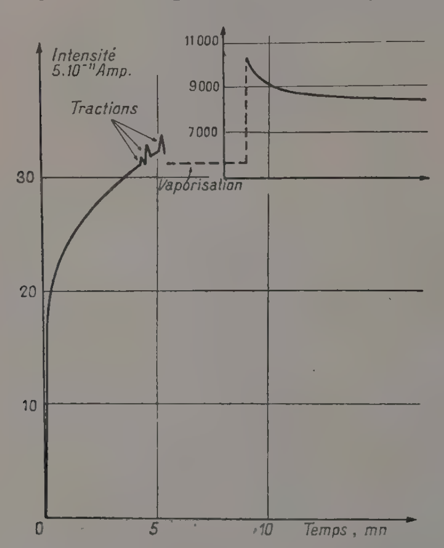


Fig. 7. — Couche vaporisée : palladium.

Pour tourner la difficulté inhérente aux couches adsorbées sur l'échantillon, nous avons cherché à obtenir une couche émissive vierge en recouvrant l'échantillon d'une pellicule du même métal évaporé sous vide juste avant le début de l'expérience. Comme il fallait s'y attendre les émissions photoélectriques mesurées dans ces conditions sont très fortement accrues, mais elles diminuent en fonction du temps (*fig.* 7), d'abord rapidement puis plus lentement pour se stabiliser à une valeur beaucoup plus forte (100 fois) que celle donnée par le métal sous-jacent. Il est vraisemblable que le début de l'irradiation est marqué par la recristallisation rapide de la couche évaporée [3] si bien que très vite l'émission photoélectrique redevient celle du métal massif peu pollué.

Malgré tout, la pression résiduelle de l'enceinte est suffisante pour qu'une couche d'huile adsorbée se forme sur l'échantillon en entraînant une décroissance progressive de l'émission photoélectrique qui se stabilise lorsque l'équilibre est atteint avec l'atmosphère résiduelle (*fig.* 7 ci-contre).

En résumé, ces expériences préliminaires nous ont montré qu'il était nécessaire de travailler avec des échantillons dégazés longtemps à l'avance et si possible à chaud, à moins qu'on ne forme directement la couche émissive par évaporation sous vide sur un échantillon du même métal massif. Moyennant ces quelques précautions, l'émission photoélectrique est assez stable pour qu'on puisse en étudier les variations sous l'influence d'une cause extérieure.

3. **Modification de l'émission photoélectrique produite par un effort de traction.** — Les expériences ont porté sur des rubans constitués par les métaux ou alliages suivants : or, nickel, palladium, argent à 5 % de magnésium et aluminium.

a) Étude de l'or. — L'échantillon est constitué par une feuille d'or de 1/100 de mm d'épaisseur. Quel que soit l'état de dégazage atteint, on observe au moment où l'effort de traction est

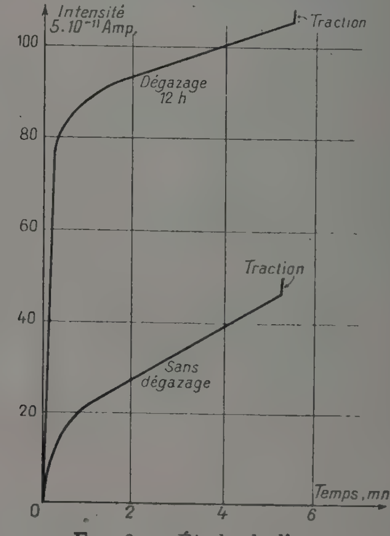


Fig. 8. — Étude de l'or.

appliqué, un accroissement de l'émission photoélectrique de l'ordre de 5 à 10 % comme le montre un exemple reproduit figure 8 ci-contre.

b) Étude du nickel. — Les essais réalisés par traction sur des rubans de 2/100 de mm d'épaisseur, conduisent à des résultats en tous points comparables aux précédents. Les courbes d'émission ont la même allure générale. L'accroissement d'émission provoqué par l'effort de rupture varie entre 6 et 12 %.

c) Étude du palladium. — La traction est exercée sur un ruban étroit épais de 5/100 de mm. L'exaltation de l'émission photoélectrique enregistrée au moment de la rupture atteint 2 à 5 %.

d) Étude de l'alliage argent-magnésium 5 %. — Le mécanisme reste le même avec un accroissement à la rupture de l'ordre de 3 %.

e) Étude de l'aluminium. — Contrairement aux métaux ou alliages précédents, l'aluminium se recouvre très facilement d'une couche compacte d'alumine si bien que son comportement photoélectrique est assez difficile à étudier. On connaît encore très mal l'émission du métal vierge.

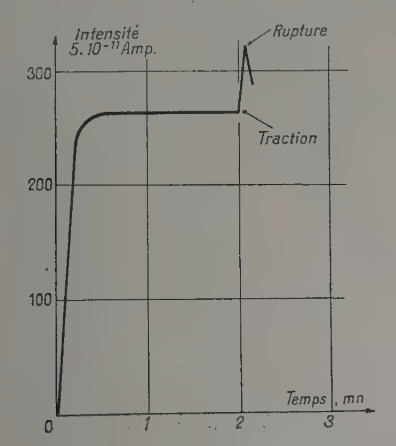


Fig. 9. — Aluminium : dégazage 20^H, chauffage 6^H.

Les expériences précédentes, reprises avec des rubans d'aluminium, ont effectivement révélé un comportement photoélectrique singulier. Un échantillon dégazé 26 heures par chauffage sous vide, nous a donné une émission photoélectrique très stable (*fig.* 9). L'application d'une traction active encore cette émission, mais cette fois dans des proportions anormalement grandes 24 %. Sur des échantillons non préalablement dégazés, le renforcement causé par la traction dépasse 30 et même 50 %. Il faut probablement rechercher la cause de ce comportement anormal dans la couche d'alumine superficielle qui, en se déchirant sous l'influence de la traction, fait apparaître le métal vierge sous-jacent dont le pouvoir émissif est très grand.

Avec l'aluminium, il nous a été possible d'appliquer la traction par paliers successifs. Dans ce cas, l'accroissement d'émission provoqué par une première traction suivie de déformation permanente, se conserve jusqu'à ce qu'un deuxième effort vienne augmenter la déformation et du même coup l'émission photoélectrique.

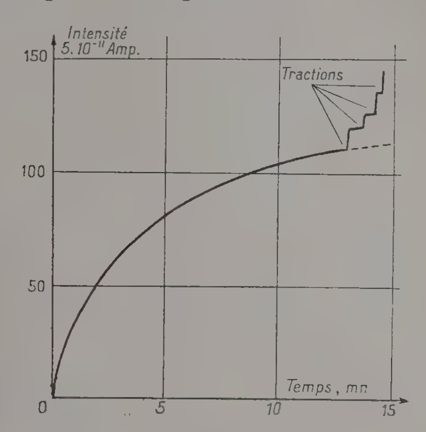


Fig. 10. — Aluminium : tractions.

La courbe de la figure 10 montre bien l'effet cumulatif obtenu au cours de quatre tractions successives appliquées jusqu'à rupture de l'échantillon.

f) Étude des couches évaporées sous vide et soumises a un effort de traction. — Les expériences précédentes ont été reprises après avoir recouvert l'échantillon d'une couche de même métal évaporé : or, nickel, palladium, argent-magnésium.

Comme nous l'avons indiqué précédemment,

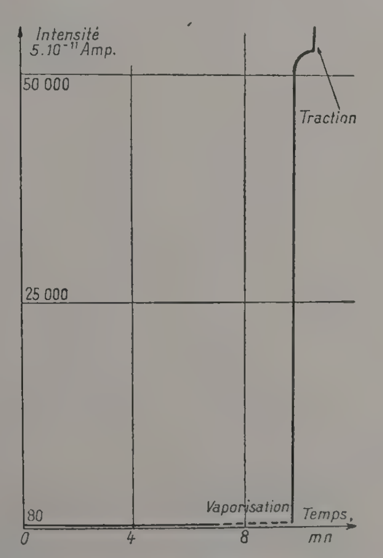


Fig. 11. — Aluminium : vaporisation et traction.

l'émission initiale est alors très fortement accrue. Elle décroît dans les premières secondes d'irradiation pour se stabiliser à une valeur encore très forte (100 fois la valeur du métal massif). Sous l'effet d'une traction ces couches évaporées se comportent pourtant comme le métal massif lui-même. Le renforcement d'émission photoélectrique est du même ordre, atteignant en moyenne, au moment de la rupture, 5 % de la valeur initiale.

Une mention spéciale doit être faite pour l'aluminium évaporé. L'émission photoélectrique obtenue avec la couche évaporée d'aluminium est énorme (presque 1 000 fois plus forte que celle du métal massif recouvert d'alumine), mais le renforcement provoqué par la charge de rupture correspond à 5 % environ de l'émission totale (*fig.* 11) au lieu des 30 % mesurés sur les échantillons d'aluminium massif.

L'aluminium évaporé se comporte donc, tant qu'il n'a pas été réoxydé, comme les métaux peu oxydables étudiés précédemment.

4. Modification de l'émission photoélectrique engendrée par un effort de flexion. — L'effort de flexion présente un intérêt particulier car il permet de provoquer simultanément sur les 2 faces de l'échantillon une contrainte de traction (face convexe) et une contrainte de compression (face concave). La compression est particulièrement intéressante pour étudier des métaux pollués superficiellement car elle ne met pas à nu le métal sous-jacent généralement plus émissif.

a) Étude du plomb. — Cet essai de flexion a été appliqué sur une feuille de plomb de quelques mm d'épaisseur, préalablement traitée à l'acide nitrique bouillant puis dégazée sous vide. L'émission croît d'abord rapidement pendant les premières minutes puis passe par un maximum et se

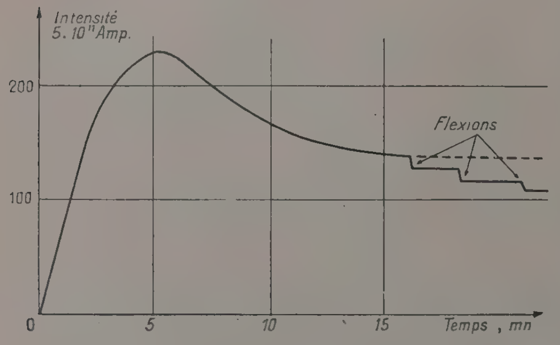


Fig. 12. — Plomb. Flexion : côté compression.

stabilise lentement (*fig.* 12). Le courant photoélectrique étant collecté sur la face mise en compression, on constate que trois flexions successives provoquent une réduction additive de l'émission, la réduction totale atteignant 20 % [1].

b) Étude de l'aluminium. — La même expérience de flexion a été reprise avec de l'aluminium pur (*fig.* 13). La courbe d'émission montre alors l'aspect usuel, avec une forte augmentation pendant les premières minutes d'irradiation suivie d'un palier très faiblement ascendant. Chaque effort de flexion se manifeste par un accroissement instantané de l'émission, l'effet est additif d'une flexion à l'autre.

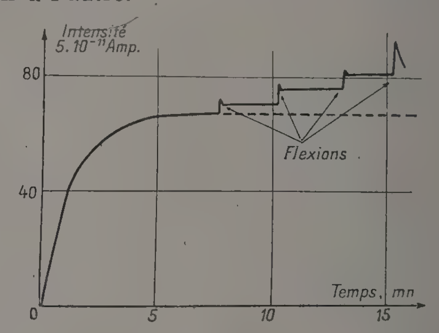


Fig. 13. — Aluminium. Flexion : côté compression.

On remarque, figure 13, qu'immédiatement après l'application de la contrainte (ici compression), l'émission décroît légèrement puis se stabilise à une valeur accrue. Cette régression à partir du maximum peut s'expliquer par le fait que le ruban d'aluminium possède une certaine élasticité. La contrainte provoquée par l'application de l'effort de flexion comprend donc deux parties :

a) une contrainte élastique qui disparaît avec la suppression de la force appliquée ;

b) une contrainte plastique qui persiste après disparition de la cause.

Si cette interprétation est correcte, l'accroissement maximum de l'émission enregistré pendant l'application de l'effort représente la somme des effets dus aux déformations élastiques et plastiques, tandis que le résidu correspondant au palier qui suit la disparition de la force traduit l'effet produit par la déformation plastique seule. Ainsi le renforcement de l'émission photoélectrique provoqué par les déformations élastiques serait réversible, alors que celui dû aux déformations plastiques aurait un caractère irréversible.

d) Étude du laiton. — Pour préciser cette interprétation, nous avons repris l'expérience

[1] Le plomb semble encore plus sensible aux contaminations superficielles que les autres métaux étudiés. Les renseignements de la littérature sur son émission photoélectrique sont d'ailleurs très incertains et fragmentaires. La courbe que nous reproduisons figure 12, n'a donc qu'un caractère qualitatif; elle permet toutefois d'établir la différence entre matériaux élastiques (cf. laiton) et non élastiques.

précédente avec des alliages franchement élastiques acier ou laiton. La figure 14 reproduit la

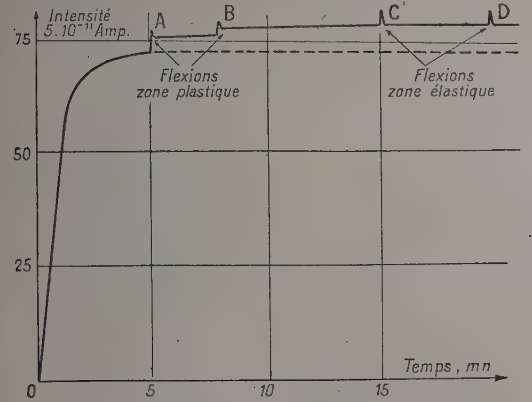


FIG. 14. — Laiton. Flexion : côté compression.

courbe enregistrée avec le laiton. On y retrouve bien l'aspect de la courbe figure 13. Chaque flexion entraîne une exaltation de l'émission photoélectrique qui régresse après suppression de l'effort jusqu'à une valeur résiduelle stable correspondant à la déformation plastique. Toutefois, après deux opérations A et B, notre dispositif ne permet plus d'accroître la déformation permanente. Les déformations suivantes C et D sont donc purement élastiques (la lame de laiton reprend sa position initiale après chaque opération) et l'accroissement d'émission photoélectrique correspondant prend un caractère parfaitement réversible. Notons à l'appui de cette interprétation les résultats obtenus avec le plomb, métal non élastique. Dans ce cas (*fig.* 12), on ne constate aucune régression de l'effet après suppression de la force appliquée et la modification d'émission observée est totalement irréversible.

On pourrait toutefois objecter que l'allure des courbes s'expliquerait aussi par de simples modifications géométriques. En effet, la courbure de la lame se modifie pendant l'expérience et cette déformation comporte une partie permanente (déformation plastique) et une partie réversible (déformation élastique). L'image de la source ultraviolette se fait donc sur une surface de forme et d'incidence variables et il faut s'assurer que cette modification géométrique n'intervient pas d'une façon sensible dans le phénomène.

Nous avons donc repris l'expérience de flexion en disposant librement sur la lame de laiton une feuille d'aluminium très mince (1/100 de mm). Cette feuille libre épouse naturellement les formes de la bande de laiton, mais ne subit pratiquement pas de contraintes en raison de sa très faible épaisseur (*fig.* 15). En mesurant son émission

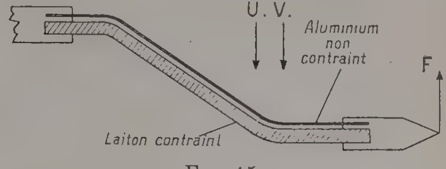


FIG. 15.

photoélectrique dans les conditions habituelles, nous vérifions qu'elle est pratiquement indépendante de la courbure, les fluctuations observées pendant l'expérience restant inférieures à 1 %.

L'objection que nous formulions précédemment n'est donc pas fondée et ne compromet pas notre interprétation des expériences de flexion.

5. Conclusion. — Malgré le caractère nécessairement préliminaire de ces travaux, un certain nombre de points se dégagent nettement :

1) Toute contrainte mécanique appliquée à une substance polycristalline modifie son émission photoélectrique (en général augmentation de 5 à 10 %).

2) Le signe de la contrainte positive ou négative (traction ou compression) ne semble pas être déterminant.

3) Une distinction nette s'établit entre déformations élastiques et inélastiques :

a) les contraintes élastiques provoquent une variation réversible de l'émission photoélectrique;

b) les contraintes plastiques entraînent au contraire des variations irréversibles de l'émission photoélectrique.

4) Cet effet semble étroitement lié au phénomène d'exaltation de l'émission secondaire récemment découvert et possède vraisemblablement la même origine [1].

Ici encore le rôle primordial est probablement dévolu aux perturbations intracristallines engendrées par la contrainte, atomes déplacés, places vacantes, dislocations, surstructures, espaces mosaïques, lignes de glissement. Une étude microscopique du phénomène serait sans doute riche d'enseignement, nous en apprécions malheureusement toute la difficulté. Dans un domaine plus proche, il serait important de suivre l'émission photoélectrique au cours du réarrangement cristallin provoqué par un revenu ou un recuit et c'est dans ce sens que nous comptons poursuivre ces travaux.

Manuscrit reçu le 27 mars 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DAVOINE (F.) et BERNARD (R.), Influence des contraintes mécaniques sur l'émission électronique secondaire des substances métalliques polycristallines. *Communication à la Société française de Physique*, Lyon, le 23 mars 1956. *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 859.

[2] BERNARD (R.) et DAVOINE (F.), Dispositif d'évaporation sous vide à vitesse de pompage élevée. *Le Vide*, 1952, **37**, 1136-1138.

[3] CHUNG FU YING et FARNSWORTH (H. E.), *Phys. Rev.*, 1952, **83**, 485-486.

COVARIANCE RELATIVISTE A LA BASE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE, II.

Par M. O. COSTA de BEAUREGARD
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — Suite à notre précédent article [7]. On introduit le projecteur projetant toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule libre à spin pour condenser nos précédentes formules. Dans le cas de la particule plongée dans un champ, l'on précise la relation entre deux définitions de l'orthogonalité des solutions : classique, par une intégrale triple, ou adaptée aux transformations de Fourier, par une intégrale quadruple.

I. — Introduction.

Nous avons récemment proposé un formalisme quantique de base entièrement covariant relativiste, utilisant des intégrales triples curvilignes de l'espace-temps et de l'espace des quadrifréquences dans le cas de la particule libre, et des intégrales quadruples dans le cas de la particule plongée dans un champ extérieur [7]. Nous voulons montrer ici qu'en introduisant le projecteur qui projette toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule libre à spin, l'écriture des formules que nous avions proposées pour ce cas gagne beaucoup en concision et en généralité. D'autre part, dans le cas de la particule plongée dans un champ extérieur, nous n'avions pas mis en évidence, d'une façon générale, qu'il y équivalence entre la définition classique de l'orthogonalité des solutions de l'équation des ondes par une intégrale triple, et la définition nouvelle par une intégrale quadruple qu'impose la considération des transformations réciproques de Fourier ; nous voulons ici combler cette lacune.

Sauf indication spéciale, nous conservons les notations et définitions de notre précédent article [7], qui sont du reste classiques, ou faciles à saisir intuitivement ; lorsque nous nous référerons à une formule de cet article, nous la ferons précéder du chiffre romain I.

Nous tenons à remercier M. R. Potier pour les nombreux entretiens que nous avons échangés sur les questions où ses travaux et les nôtres sont en interférence, et aussi MM. Umezawa et Visconti qui, en nous permettant de lire avant publication l'un de leurs travaux [6], nous ont fourni l'expression explicite d'un projecteur que nous considérons, en même temps que l'énoncé de ses conditions d'existence.

II. — Particule libre à spin.

II.1. — Nous considérons la théorie générale des particules à spin dans laquelle la forme générale des équations d'onde est

$$-i\left(a_\lambda \underset{\rightarrow}{\partial^\lambda} + k_0\right)\varphi(x) = 0, \quad \bar{\varphi}(x)\left(a_\lambda \underset{\leftarrow}{\partial^\lambda} - k_0\right) i = 0, \quad (1)$$

ou, symboliquement,

$$2k_0\,\Lambda\left(\underset{\rightarrow}{\partial}\right)\varphi = 0, \quad 2k_0\,\bar{\varphi}\Lambda\left(-\underset{\leftarrow}{\partial}\right) = 0\,; \quad (2)$$

la raison d'être des facteurs $2k_0$ apparaîtra au nº II.3. Umezawa et Visconti [6] ont cherché un opérateur $D\left(\underset{\rightarrow}{\partial}\right)$ ou $D\left(-\underset{\leftarrow}{\partial}\right)$, développable suivant les puissances croissantes des ∂_λ, tel que

$$\Lambda\left(\underset{\rightarrow}{\partial}\right)D\left(\underset{\rightarrow}{\partial}\right) \equiv D\left(-\underset{\leftarrow}{\partial}\right)\Lambda\left(-\underset{\leftarrow}{\partial}\right) = -\frac{1}{4k_0^2}\left(\partial_\lambda^\lambda - k_0^2\right); \quad (3)$$

∂_λ^λ désigne le dalembertien ; la raison d'être du facteur du dernier membre apparaîtra au nº II.3. Ils ont trouvé pour l'expression de cet opérateur

$$D\left(\underset{\rightarrow}{\partial}\right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2k_0}\Big\{ a_\lambda \partial^\lambda + \frac{1}{k_0}\left(\partial_\lambda^\lambda - a_\lambda a_\mu \partial^{\lambda\mu}\right) + \dots + \frac{1}{k_0^{p-1}} a_{\sigma_1}\dots a_{\sigma_{p-2}}\left(\partial_\lambda^\lambda - a_{\sigma_{p-1}} a_{\sigma_p}\partial^{\sigma_{p-1}\sigma_p}\right)\partial^{\sigma_1\dots\sigma_{p-2}} + \dots \Big\}; \quad (4)$$

les $\sigma_1, \dots \sigma_p$ représentent une permutation avec répétition quelconque des $\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4$; le développement s'arrête au terme d'ordre $p = 2s$, où s est la valeur du spin maximum en unités $h/2\pi$.

Ensuite, ils ont établi la formule générale de non-commutation des a_λ, du type Gupta [3] généralisée, qu'on lira dans leur article [6].

Il résulte de ce que la condition (3) a pu être satisfaite que l'équation de Gordon est conséquence des (1) ou (2) quel que soit le spin s. Ceci permet d'effectuer la transformation de Fourier covariante (I.15), et d'écrire pour la forme en k des (1) (sans constante multiplicative),

$$\left(a_\lambda k^\lambda - ik_0\right)\xi(k) = 0, \quad \bar{\xi}(k)\left(a_\lambda k^\lambda - ik_0\right) = 0. \quad (5)$$

Il résulte aussi de là que toutes les formules (I.12) à (I.47) subsistent pour les solutions des (1) ou (5).

II.2. Nouvelle écriture de l'égalité de Parseval covariante. — Un calcul simple, que nous avons donné [7], conduit à l'égalité de Parseval covariante

$$< \varphi^a | \varphi^b >_\sigma = < \xi^a | \xi^b >_\eta, \qquad (6)$$

où φ^a et φ^b ou ξ^a et ξ^b désignent deux solutions différentes des (1) ou (5), et où l'on a les définitions suivantes du produit scalaire hermitien, sous la forme impliquant les matrices de spin :

$$< \varphi^a | \varphi^b >_\sigma = < \varphi^b | \varphi^a >^*_\sigma = i \iiint_\sigma \bar{\varphi}^a a^\lambda \varphi^b \, d\sigma_\lambda, \qquad (7)$$

$$< \xi^a | \xi^b >_\eta = < \xi^b | \xi^a >^*_\eta = i \iiint_\eta \bar{\xi}^a a^\lambda \xi^b \varepsilon(k) \, d\eta_\lambda \; ; \qquad (8)$$

σ désigne une hypersurface arbitraire du genre espace de l'espace-temps, et η l'hyperboloïde des quadrifréquences (ou des impulsions-énergies) ; ces produits scalaires hermitiens portent donc sur des fonctions de 4 variables liées par l'équation des ondes.

Entre autres conséquences de ces formules, en voici une qui présente de l'intérêt. La transformée de Fourier de $\overrightarrow{\partial^\lambda} \varphi$ étant $i k^\lambda \xi$ et celle de $\bar{\varphi} \overleftarrow{\partial^\lambda}$ étant $- ik^\lambda \bar{\xi}$, en utilisant la nouvelle expression (7) de $< \varphi | \varphi >$ et l'ancienne expression (1.32) de $< \xi | \xi >$, nous pouvons écrire (le premier membre étant indépendant de σ)

$$\frac{h}{4\pi} \iiint_\sigma \bar{\varphi} a^\lambda [\partial^\mu] \varphi \, d\sigma_\lambda = \frac{h}{2\pi} \iiint_\eta k^\mu \bar{\xi} \xi \varepsilon(k) \, d\eta \; ; \qquad (9)$$

l'intégrand du premier membre est le tenseur inertique asymétrique de Tetrode ; $- \frac{ih}{4\pi} [\partial^\mu]$ est l'opérateur d'impulsion-énergie, et $\frac{h}{2\pi} k^\mu$ est la la valeur de l'impulsion-énergie attachée à une onde plane $\xi(k)$; nous avons donc, en (9), deux aspects différents de la valeur moyenne probable de l'impulsion-énergie de la particule portée par l'onde.

II.3. L'opérateur d'Umezawa et Visconti [6] est un projecteur. Relation du projecteur complémentaire avec l'opérateur des ondes. — Il suit de la formule (3) que l'opérateur $D(\partial)$ ou $D(k)$ transforme toute solution de l'équation de Gordon en une solution de l'équation de la particule à spin.

Reportons-nous alors à son expression (4) en y faisant $\partial^\lambda_\lambda = k_0^2$: en appliquant l'opérateur P ainsi obtenu à une solution $\varphi(x)$ de l'équation (1) de la particule à spin, nous trouvons immédiatement que $P \varphi = \varphi$. Autrement dit, l'opérateur

$$P(\overrightarrow{\partial}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2k_0} \Big\{ a_\lambda \partial^\lambda + \frac{1}{k_0} (k_0^2 - a_\lambda a_\mu \partial^{\lambda\mu}) + \ldots$$
$$+ \frac{1}{k^{p-1}} a_{\sigma_1} \ldots a_{\sigma_{p-2}} (k_0^2 - a_{\sigma_{p-1}} a_{\sigma_p} \partial^{\sigma_{p-1}\sigma_p}) \partial^{\sigma_1 \ldots \sigma_{p-2}}$$
$$+ \ldots \Big\}, \qquad (10)$$

où équivalemment

$$P(k) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2k_0} \Big\{ ia_\lambda k^\lambda + \frac{1}{k_0} (k_0^2 + a_\lambda a_\mu k^\lambda k^\mu) + \ldots$$
$$+ \frac{i^p}{k^{p-1}} a_{\sigma_1} \ldots a_{\sigma_{p-2}} (k_0^2 + a_{\sigma_{p-1}} a_{\sigma_p} k^{\sigma_{p-1}} k^{\sigma_p}) k^{\sigma_1} \ldots k^{\sigma_{p-2}}$$
$$+ \ldots \Big\}, \qquad (11)$$

n'est autre que le projecteur projetant toute solution de l'équation de Gordon suivant une solution de l'équation de la particule à spin. En effet, si $\psi(x)$ ou $\zeta(k)$ désigne une solution de l'équation de Gordon, il suit de ce qu'on vient de dire que $P^2\psi = P\psi$ ou $P^2\zeta = P\zeta$, c'est-à-dire que, dans l'espace abstrait des solutions de l'équation de Gordon,

$$P^2 = P, \quad \text{Q. E. D.} \qquad (12)$$

Ceci nous donne un moyen simple d'obtenir la solution générale de l'équation de la particule à spin : il suffit d'appliquer l'opérateur $P(k)$ à une fonction $\xi(k)$ arbitraire sur l'hyperboloïde η des quadrifréquences, et nulle en dehors de η.

$1 - P$ est le projecteur complémentaire de P : il projette toute solution de l'équation de Gordon suivant une fonction orthogonale aux solutions de l'équation de la particule à spin. L'équation

$$(1 - P) \varphi(x) = 0 \text{ ou } (1 - P) \xi(k) = 0 \qquad (13)$$

doit être réductible à l'équation (1) ou (5) de la particule à spin. Or, il résulte de la formule (10) ou (11) que P est un polynôme de degré $2s$ en Λ. De (13) nous concluons alors que $1 - P$ est un polynôme de degré $2s$ en Λ sans terme constant. Par exemple, en théorie de Dirac,

$$P(k) = \frac{1}{2} - \frac{i}{2k_0} \gamma_\lambda k^\lambda, \qquad (14)$$

$$1 - P(k) = \frac{1}{2} + \frac{i}{2k_0} \gamma_\lambda k^\lambda = \Lambda(k), \qquad (15)$$

et, en théorie de Kemmer,

$$P(k) = - \frac{1}{2k_0} (i \beta_\lambda k^\lambda + \beta_\lambda \beta_\mu k^\lambda k^\mu), \qquad (16)$$

$$1 - P(k) = \Lambda(k)(2\Lambda(k) + 3). \qquad (17)$$

II.4. Nouvelle écriture des intégrales covariantes réciproques [7] de Fourier. — $\psi(x)$ ou $\xi(k)$ désignant une solution de l'équation de Gordon et $\varphi(x)$ ou $\zeta(k)$ une solution de l'équation de la particule à spin, il résulte de ce qui précède les

relations

$$< \psi|\varphi >_\sigma = < P\psi|\varphi >_\sigma = < \psi|P\varphi >_\sigma, \quad (18)$$

$$< \zeta|\xi >_\eta = < P\zeta|\xi >_\eta = < \zeta|P\xi >_\eta ; \quad (19)$$

les produits scalaires hermitiens restent définis au sens (I.31) et (I.32), et le sens de $P\psi$ ou $P\zeta$ écrit à gauche de la barre est celui-ci : dans un produit de matrices a (hermitiennes) et ψ ou ζ, l'ordre des matrices est inversé, ψ ou ζ remplacé par $\bar{\psi}$ ou $\bar{\zeta}$, $\overrightarrow{\partial}$ par $-\overleftarrow{\partial}$ et k par k. Incidemment, nous avons montré que P est bien un opérateur self-adjoint au sens de la norme non définie positive impliquée dans (I.31) ou (I.32).

Appliquons respectivement les formules (18) et (19) aux transformations de Fourier (I.34) et (I.35) ; il vient

$$\varphi(x) = < e(-kx)|P\xi\, k) >_\eta = < Pe(-kx)|\xi(k) >_\eta, \quad (20)$$

$$\xi(k) = < e(kx)|P\varphi(x) >_\sigma = < Pe(kx)|\varphi(x) >_\sigma ; \quad (21)$$

sous les dernières formes, $Pe(\pm kx)$ est solution de l'équation de la particule à spin, en sorte que ces dernières formes s'entendent aussi au nouveau sens (7) et (8). Rappelons la définition de la fonction $e(kx)$ (équation I.7) :

$$e(kx) = e^*(-kx) = \begin{cases} (2\pi)^{-3/2}\, e^{ik^\lambda x_\lambda} & \text{si } k^\lambda k_\lambda + k_0^2 = 0, \\ 0 & \text{si } k^\lambda k_\lambda + k_0^2 \neq 0. \end{cases} \quad (22)$$

II.5. Nouvelle écriture de la formule résolvant le problème de Cauchy et de la formule analogue du 4-espace k. — En faisant, dans (I.42), $\psi = \varphi = P\varphi$, l'on obtient la formule

$$\varphi(x) = < P(\partial')D(x-x')|\varphi(x') >_{\sigma'} \quad (23)$$

qui, entendue au nouveau sens (7), ne contient plus la dérivée normale du φ sur σ', mais contient à la place une combinaison linéaire des composantes du φ ; dans le cas du spin 1/2, cette formule coïncide avec celle donnée par Schwinger [5].

De (I.39), (I.41), ainsi que de la définition (I.40), nous déduisons

$$\begin{aligned} &< P(\partial)D(x-x')|P(\partial)D(x-x'') >_\sigma \\ &= < P(k)e(-kx')|P(k)e(-kx'') >_\eta = P(\partial')D(x'-x'') \\ &\qquad = P(\partial'')D(x''-x') ; \end{aligned} \quad (24)$$

ceci établit, au nouveau sens (7) et (8), l'orthogonalité des propagateurs de la particule à spin $PD(x-x')$ attachés à des x' séparés par un intervalle du genre espace, ainsi que celle des $Pe(-kx')$ homologues dans l'espace des k.

Semblablement, en faisant dans (I.47) $\zeta = \xi = P\xi$, l'on obtient la formule

$$\xi(k) = < PD(k, k')|\xi(k') >_\eta, \quad (25)$$

qui peut être entendue au nouveau sens (8), avec, comme précédemment, d'après (I.45),

$$\begin{aligned} &< P(k)D(k, k')|P(k)D(k, k'') >_\eta \\ &\quad = < P(\partial)e(k'x)|P(\partial)e(k''x) >_\sigma = P(k'')D(k', k'') \\ &\qquad = P(k')D(k', k'') ; \end{aligned} \quad (26)$$

rappelons que la fonction $D(k', k'')$ est réelle et invariante par échange de k' et k''. Ceci établit l'orthogonalité, au nouveau sens (7) et (8), de deux fonctions de k, $PD(k, k')$ attachées en deux points k' différents de l'hyperboloïde η, ainsi que celle de deux ondes planes monochromatiques à spin $Pe(k'x)$ différant par leurs quadrifréquences.

Notons au passage la formule

$$< P(\partial)D(x-x')|1 >_{\sigma'} = 1 \quad (27)$$

où x est pris sur σ' ; la formule analogue dans le 4-espace k n'a pas un second membre aussi simple, car on ne peut pas choisir arbitrairement toutes les composantes d'une onde plane monochromatique.

Saisissons cette occasion d'indiquer les formules analogues dans le formalisme de l'équation de Gordon, que nous avions omises dans notre précédent article [7], et que nous écrivons ici sous forme explicite :

$$\frac{i}{2k_0}\iiint_\sigma \partial^\lambda D(x'-x)\, d\sigma_\lambda(x) = 1, \quad (29)$$

$$\iiint_\eta D(k', k)\, \varepsilon(k)\, d\eta = 1 ; \quad (30)$$

rappelons que $D(x'-x)$ désigne le propagateur de Jordan-Pauli, répondant à la définition (I.40).

II.6. Le cas de la particule vectorielle de spin 1 (photon de L. de Broglie [1], méson vectoriel). — On sait que, sous forme tensorielle, les équations de la particule de spin 1 dérivent toutes de l'équation de propagation du potentiel

$$(\partial_\lambda^\lambda - k_0^2)A_\mu = 0 \quad (31)$$

et de la condition de Lorentz

$$\partial^\lambda A_\lambda = 0. \quad (32)$$

Nous allons montrer que, si (31) représente évidemment la forme vectorielle de l'équation de Gordon, (32) joue ici le rôle de l'équation de la particule à spin, et que le projecteur correspondant est l'opérateur

$$P^{\lambda\mu} \equiv \delta^{\lambda\mu} - \frac{1}{k_0^2}\partial^{\lambda\mu} \quad (33)$$

figurant dans les formules de non-commutation des A_λ de M. L. de Broglie.

En effet, l'on vérifie très aisément 1° que l'opérateur $P^{\lambda\mu}$ appliqué à tout quadrivecteur B_μ solution de l'équation de Gordon le transforme en un

quadrivecteur

$$A_\lambda = P_{\lambda\mu} B^\mu \qquad (34)$$

satisfaisant à la condition de Lorentz, et 2° que $P^2 = P$ en ce sens que

$$P_{\lambda\mu} P^{\mu\nu} = P_\lambda^\nu. \qquad (35)$$

Rappelons que la condition de Lorentz de forme stricte (32) est compatible avec la théorie du photon à $k_0 \neq 0$ de M. L. de Broglie, incluant les formules de non-commutation de l'auteur, tandis qu'elle ne l'est pas avec la forme usuelle de la théorie quantique des champs.

III. — Particule plongée dans un champ : complément à notre précédente théorie [7].

L'on sait [4] que si l'on veut avoir, dans ce cas qui, en théorie superquantifiée, est celui de la représentation de Heisenberg, un formalisme covariant des intégrales réciproques de Fourier (ce qui est nécessaire, notamment, pour pouvoir appliquer les règles de Feynman [2] à l'émission-absorption dipolaires, à l'effet Raman, etc...) le recours aux intégrales quadruples est indispensable. Nous avons étudié la question en détail [7], mais c'est seulement dans le cas particulier du champ extérieur conservatif que nous avons vérifié l'équivalence entre la définition nouvelle de l'orthogonalité de deux solutions de l'équation des ondes

$$\iiiint_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi}^a \psi^b \, dx^4 = \iiiint_{-\infty}^{+\infty} \overline{\xi}^a \xi^b \, dk^4 = 0 \qquad (36)$$

et la définition classique

$$i \iiint_\sigma \overline{\psi}^a a_\lambda \psi^b \, d\sigma^\lambda = 0 \, ; \qquad (37)$$

nous voulons établir ici cette équivalence en toute généralité.

Effectuons la transformation unitaire de Schwinger [5] qui ramène au cas de la représentation d'interaction, c'est-à-dire au cas des équations de la particule libre ; les expressions (36) et (37) resteront invariantes mais, en vertu de ce qui précède et de ce que nous avons démontré dans notre article antérieur, (37) vient en coïncidence avec

$$\iiint_\eta \overline{\xi}^a \xi^b \varepsilon(k) \, d\eta = 0, \qquad (38)$$

dont, au commutateur de signe $\varepsilon(k)$ près, l'intégrand est semblable à celui de (36_2).

Pour nous débarrasser du $\varepsilon(k)$, restreignons-nous aux solutions ψ ou ξ qui, une fois transformées au cas de la particule libre, ont leurs fréquences d'un signe déterminé ; alors, les deux définitions, classique (37), et nouvelle (36), de l'orthogonalité seront équivalentes. Ce résultat n'est pas sans importance, car la définition classique est utilisée, notamment, dans la théorie de l'atome hydrogénoïde, tandis que la définition nouvelle est impliquée dans les règles de Feynman [2] appliquées aux cas, par exemple, de l'émission — absorption dipolaire, de l'effet Raman, etc...

Rappelons qu'un problème de normalisation, que nous avons discuté [7], se présente en liaison avec l'usage de la formule (36) au lieu de (37).

Manuscrit reçu le 20 mars. 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BROGLIE (L. de), Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs, Paris, 1949.
[2] FEYNMAN (R. P.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749-759 et 769-789.
[3] GUPTA (S. N.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1334-1341.
[4] LÉVY (M.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **204**, 149.
[5] SCHWINGER (J.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439-1461.
[6] UMEZAWA (H.) et VISCONTI (A.), Nuclear Physics, 1956, **1**, 20-32.
[7] COSTA DE BEAUREGARD (O.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 770-780.
[8] COSTA DE BEAUREGARD (O.), Comptes Rendus 1956 242, 1681 et 1692.

LA RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE DANS LES LIQUIDES

Par JOSEPH SEIDEN,
Laboratoire de Radioélectricité et d'Électronique, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.

Sommaire. — On discute la possibilité d'observer la résonance quadrupolaire dans les liquides. Il n'y a pas de résonance quadrupolaire dans un liquide où les mouvements moléculaires sont rapides et isotropes. Les mouvements rapides (dont les fréquences caractéristiques sont grandes par rapport aux fréquences de résonance quadrupolaire) anisotropes, tels qu'ils existent par exemple dans les liquides nématiques, ont pour effet de diminuer la fréquence de résonance à partir de sa valeur pour la molécule supposée fixe dans un cristal. On étudie très généralement l'élargissement des raies provoqué par les mouvements moléculaires lents (dont les fréquences caractéristiques $1/\tau_c$ sont faibles devant les fréquences de résonance), tels qu'ils se présentent dans les liquides visqueux ou dans certains solides. Cette étude nécessite l'emploi de la fonction de corrélation quantique d'Ayant, dont on démontre l'équivalence avec celle de Kubo et Tomita. L'élargissement obtenu est de l'ordre de $1/\tau_c$. Une théorie rigoureuse est développée pour les liquides visqueux. La raie est une superposition de courbes de Lorentz.

Nous nous proposons ici de discuter la possibilité d'observer la résonance quadrupolaire dans les liquides. Dans une note [1] parue en mars 1955, nous avions brièvement analysé le cas de mouvements moléculaires anisotropes rapides, c'est-à-dire dont les fréquences caractéristiques sont grandes par rapport aux fréquences habituelles de résonance quadrupolaire. Il ne semble pas que l'on ait observé jusqu'à présent l'effet prédit. L'analyse plus élaborée que nous développons ici montrera que les raies d'absorption quadrupolaire présentées par les liquides anisotropes peuvent parfois être très larges, ce qui rend leur mise en évidence assez difficile avec les spectrographes dont on dispose actuellement.

Nous étudierons également les caractères généraux de la résonance quadrupolaire dans les liquides visqueux où les mouvements moléculaires, isotropes ou non, sont lents devant les fréquences de résonance. Là encore, nous verrons que les raies d'absorption quadrupolaire peuvent être très larges. L'observation de la résonance fournira d'intéressants renseignements sur les fréquences des divers mouvements moléculaires ainsi que sur les forces électriques intermoléculaires dans les liquides.

L'étude qui suit se subdivise naturellement en deux parties. Dans la première partie, nous décrivons l'effet de mouvements rapides sur la résonance quadrupolaire ; dans la seconde partie, nous étudierons l'effet de mouvements lents.

Première Partie. Effets de mouvements rapides sur la résonance quadrupolaire.

1. **Formation de l'hamiltonien.** — Considérons un noyau, faisant partie d'une molécule d'un liquide. On suppose que ce noyau possède un moment quadrupolaire Q et qu'il est soumis à un à un gradient électrique V_{ij}

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \, \partial x_j}\right)_0.$$

V étant le potentiel électrique créé par les charges extérieures au noyau. Le couplage quadrupolaire qui en résulte est donné par

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} I_i I_j \tag{1}$$

I_i et I_j étant les composantes du spin sur les axes Ox_i et Ox_j. Pour les calculs qui vont suivre, il est commode d'écrire l'hamiltonien H sous la forme suivante

$$H = \sum_{m=-2}^{2} V^m I^{-m} \tag{2}$$

avec

$$V^0 = AV_{zz}, \quad V^{\pm 1} = A[V_{xz} \pm iV_{yz}]$$
$$V^{\pm 2} = \frac{A}{2}[V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}] \tag{3}$$

$$I^0 = 3I_z^2 - I(I+1),$$
$$I^{\pm 1} = I_z I^{\pm} + I^{\pm} I_z, \quad I^{\pm 2} = (I^{\pm})^2 \tag{4}$$

$$I^{\pm} = I_x \pm iI_y, \quad A = \frac{eQ}{4I(2I-1)}. \tag{5}$$

Nous introduirons deux systèmes d'axes cartésiens.

a) Un système d'axes x'y'z', mobiles, liés à la molécule en mouvement. Les composantes $V'_{i'j'}$ et V'^n du tenseur V rapportées à ces axes mobiles sont constantes au cours du temps.

b) Un système d'axes xyz fixes, liés à l'observateur et au champ magnétique excitateur dont on désire étudier l'absorption par les quadrupoles. Les composantes V_{ij} et V^m du tenseur V rap-

portées à ces axes fixes varient évidemment au cours du temps. Dans (2), les I^m désignent les composantes (4) rapportées aux axes fixes.

Désignons par R la rotation géométrique qui amène $x'y'z'$ sur xyz. Les composantes de V sur les axes fixes sont données en fonction des composantes de V sur les axes mobiles par

$$\lambda_m V^m = \sum_{n=-2}^{2} D^2(R)_{nm} \lambda_n V'^n \qquad (6)$$

c'est-à-dire que dans les rotations, les $\lambda_m V^m$ se transforment comme les composantes d'un tenseur irréductible d'ordre deux. $D^2(R)$ est la matrice relative à la rotation R dans la représentation irréductible de dimension cinq du groupe des rotations. Les notations utilisées ici sont celles employées par Wigner dans son livre *Gruppentheorie* [5]. Enfin, les λ_m sont des constantes, qui ne dépendent que de m.

Du fait du mouvement brownien, R est une fonction aléatoire stationnaire du temps $R(t)$. Nous supposerons que nous pouvons assigner aux fluctuations des V^m un temps de corrélation τ_c. Dans cette première partie (§ 1 et § 2), nous faisons l'hypothèse que les fréquences caractéristiques $1/\tau_c$ du mouvement brownien sont grandes par rapport aux fréquences de résonance quadrupolaire ω, c'est-à-dire que

$$\tau_c \omega \ll 1. \qquad (7)$$

On peut admettre que l'on aura

$$10^6 < \omega < 10^8 \text{ Hz},$$

de sorte que la condition (7) sera remplie pourvu que l'on ait $\tau_c < 10^{-7} - 10^{-9}$ sec. Lorsque le liquide est isotrope on a $\tau_c = 4\pi\eta a^3/3kT$ où η est la viscosité du liquide et a le rayon des molécules assimilées à de petites sphères. [Ainsi pour l'eau à 20°, il vient $\tau_c = 0{,}35.10^{-11}$ sec.]

Pour trouver les états propres de $H(t)$, fonction aléatoire stationnaire du temps, il faudra diagonaliser la valeur moyenne de l'hamiltonien par rapport au temps

$$\overline{H(t)} = \sum_m \sum_n \frac{\lambda_n}{\lambda_m} \overline{D^2[R(t)]_{nm}}\, V'^n I^{-m}. \qquad (8)$$

On a évidemment

$$\overline{D^2[R(t)]_{nm}} = \int D^2(R)_{nm} f(R)\, \mathrm{d}R \qquad (9)$$

où l'intégrale est prise sur toutes les rotations géométriques, et où $f(R)\mathrm{d}R$ désigne la probabilité que la molécule occupe des positions tournées de R à $R + \mathrm{d}R$ relativement aux axes fixes. Pour des mouvements isotropes, $f(R) = \mathrm{C^{te}}$, comme on a

$$\text{Trace de } V_{i'j'} = \Delta V = 0 \qquad (10)$$

$\overline{H(t)} = 0$, il n'y a pas de résonance quadrupolaire. On peut interpréter physiquement ce fait en remarquant que les rotations isotropes des molécules donnent au gradient moyen $\overline{V}_{ij}$ (repéré par rapport aux axes fixes) une symétrie sphérique : $\overline{V}_{xx} = \overline{V}_{yy} = \overline{V}_{zz}$. Il est alors nul en vertu de (10). Mais lorsque certaines orientations de la molécule sont plus probables que d'autres, $f(R)$ est anisotrope et l'on aura en général $\overline{H(t)} \neq 0$. Il devient alors possible, en principe, d'observer la résonance des quadrupoles.

Ce cas d'anisotropie des mouvements moléculaires se présente pour de nombreux liquides où certaines rotations sont gênées ou interdites. Ainsi, dans les liquides nématiques [2], les molécules possèdent une forme très allongée et ne peuvent tourner qu'autour d'un axe dirigé suivant leur longueur. Parmi ces liquides, citons le p-azoxyanisol 4-4′ méthyoxyazoxybenzène, le 4-4′ méthyoxy D_3 azoxybenzène, le p-azoxyphénétol 4-4′ éthyoxyazoxybenzène, qui ont tous une viscosité à peine supérieure à celle de l'eau, de sorte que les fréquences $1/\tau_c$ des mouvements non gênés (rotations autour des « longueurs » moléculaires) doivent y vérifier la condition (7). La résonance magnétique des protons y a été récemment observée, les raies obtenues ont en général une forme complexe qui ne paraît pas encore totalement expliquée.

Il convient de noter que les liquides nématiques présentent tous une « structure » qui s'étend sur de très petites régions. Dans ces régions, les « longueurs » moléculaires sont sensiblement parallèles entre elles. Mais il est vraisemblable que ces régions se déforment peu à peu ; en conséquence, l'orientation des axes moléculaires de rotation se modifie lentement au cours du temps. Ceci signifie que le temps de corrélation τ_L relatif aux fluctuations d'orientation de la « longueur » d'une molécule est grand par rapport à τ_c : $\tau_L \gg \tau_c$. Ce fait aura une grande importance pour l'évaluation de la largeur des raies.

D'autre part, des recherches récentes [3] tendent à montrer que dans de nombreux corps formés de molécules plates très rigides, la fusion ne libérerait pas toutes les rotations géométriques, certaines demeurant bloquées bien au-dessus du point de fusion. Ainsi, aucune rotation n'aurait lieu dans le p-dibromobenzène liquide au voisinage du point de fusion tandis que dans le bromobenzène liquide, seules seraient possibles des rotations autour d'un axe déterminé.

Nous allons donc traiter le cas de molécules ne pouvant tourner qu'autour d'un axe fixe Oz. Un tel modèle ne constitue évidemment qu'une idéalisation de diverses situations concrètes qui peuvent avoir lieu, mais il peut être traité assez simplement et permet de dégager les effets essentiels de mouvements moléculaires rapides sur la résonance quadrupolaire. Dans la deuxième partie de ce travail,

nous généraliserons ce modèle, en supposant que les rotations rapides s'effectuent autour d'un axe animé de mouvements lents.

Nous prendrons Oz′ confondu avec Oz. Posons $\widehat{Ox', Ox} = \varphi$. On aura alors d'après Wigner [5].

$$D^2[R(\varphi)]_{nm} = \delta_{nm}\, e^{im\varphi}$$

où $R(\varphi)$ désigne une rotation d'angle φ autour de Oz. Il résulte de (8) que

$$H(t) = \sum_m e^{im\varphi(t)}\, V'^m I^{-m}. \tag{11}$$

Si nous supposons que les rotations autour de Oz sont isotropes, nous aurons :

$$\overline{e^{im\varphi(t)}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{im\varphi}\, d\varphi = \begin{matrix} 0 \text{ pour } m \neq 0 \\ 1 \text{ pour } m = 0 \end{matrix}$$

d'où

$$\overline{H(t)} = V'^0 I^0 \tag{12}$$

$\overline{H(t)}$ est ainsi diagonal en m, les niveaux d'énergie cherchés sont donnés par

$$E_m = V'^0[3m^2 - I(I+1)].$$

Pour expliciter davantage, considérons deux cas particuliers.

α) Le gradient V est de révolution autour de Ox′. C'est le cas d'une molécule plane tournant autour d'un axe perpendiculaire à son plan, l'axe de révolution de V se trouvant dans ce plan. On a ici : $V_{x'x'} = v' = -2V_{y'y'} = -2V_{z'z'}$. D'où en portant dans (11) et en tenant compte de (3), (4) et (5) :

$$H(t) = \frac{-eQv'}{8I(2I-1)}[3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{3eQv'}{16I(2I-1)}[e^{2i\varphi(t)} I^{-2} + e^{-2i\varphi(t)} I^{+2}]. \tag{13}$$

β) Le gradient V est sensiblement de révolution autour de Oz′, il est défini par les deux paramètres $V_{z'z'} = v'$ et $\dfrac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}} = \varepsilon$. C'est par exemple le cas d'un liquide nématique où l'axe de rotation moléculaire coïncide avec « l'axe de révolution approximatif » du gradient. Il vient en portant dans (11)

$$H(t) = \frac{eQv'}{4I(2I-1)}[3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{eQ\varepsilon v'}{8I(2I-1)}[e^{2i\varphi(t)} I^{-2} + e^{-2i\varphi(t)} I^{+2}]. \tag{14}$$

2. Effets des mouvements rapides sur les fréquences de résonance et les largeurs de raies. — Dans le cas α) les niveaux d'énergie sont d'après (13) donnés par :

$$E_m = \frac{-eQv'}{8I(2I-1)}[3m^2 - I(I+1)].$$

Les rotations autour de Oz ont donc eu pour effet de réduire les fréquences de transitions quadrupolaires à la moitié de celles relatives à la molécule fixe dans un cristal. On peut montrer qu'il y a là un phénomène général : les fréquences de transitions entre niveaux quadrupolaires, maxima pour la molécule fixe, décroissent et tendent vers zéro lorsque les mouvements rapides effectués par cette molécule tendent à embrasser tous les mouvements géométriques. Tel est donc l'effet de mouvements rapides sur la fréquence de résonance quadrupolaire. Nous pouvons dire que nous avons affaire ici à un effet Bayer généralisé. Dans les expériences de résonance quadrupolaire effectuées sur des cristaux moléculaires, ce sont les vibrations thermiques de la molécule dans le cristal (oscillations de pivotement) qui, ainsi que l'a montré Bayer [4], déterminent une diminution des composantes du gradient moyen et qui induisent en conséquence une diminution des fréquences de résonance quadrupolaire lorsque la température augmente. La situation en résonance quadrupolaire est de ce point de vue profondément différente de celle en résonance nucléaire magnétique, où le mouvement des molécules n'influe pas sur la fréquence de résonance, mais uniquement sur la forme et la largeur des raies. Cette différence tient au fait qu'en résonance quadrupolaire, le couplage H qui figure en (1) est interne contrairement au couplage $\gamma\hbar H_0 \sum_K I_{Kz}$ de la résonance nucléaire magnétique, qui lie les spins au champ extérieur H_0.

Mais les mouvements rapides provoquent aussi une modification de la forme et de la largeur des raies d'absorption en résonance quadrupolaire. Ainsi, dans les deux cas α) et β) envisagés au paragraphe précédent, les termes en $e^{\pm 2i\varphi(t)}$ qui figurent dans les expressions (13) et (14) entraînent un élargissement des niveaux donnés par $\overline{H(t)}$. Nous ne présenterons pas ici le calcul de cet élargissement, qui peut être conduit sans difficulté selon les principes discutés par Ayant [6]. Dans le cas α) on trouverait que l'élargissement est du même ordre que l'élargissement quadrupolaire des raies de résonance nucléaire magnétique dans les liquides isotropes, qui a été calculé par Ayant [7] Dans le cas β) on trouverait un élargissement beaucoup plus faible, puisque $\varepsilon \ll 1$.

Une autre cause d'élargissement des raies qui n'est pas impliquée dans (1), (13) et (14) est l'interaction dipôle-dipôle.

$$H_D = \sum_{K,L} \frac{\gamma_K \gamma_L \hbar^2}{r_{KL}^3}\left[\vec{I}_K \vec{I}_L - \frac{3(\vec{r}_{KL}\vec{I}_K)(\vec{r}_{KL}\vec{I}_L)}{r_{LK}^2}\right]. \tag{15}$$

Dans les liquides isotropes à faible viscosité où les mouvements moléculaires sont rapides, la contribution de H_D à la largeur des raies demeure en général faible devant celle due aux interactions

quadrupolaires. Dans les liquides anisotropes, H_D fournira certainement une contribution plus importante puisque contrairement au cas isotrope où $\overline{H_D(t)} = 0$, on a maintenant $\overline{H_D(t)} \neq 0$. Un raisonnement analogue à celui exposé précédemment pour H permet de montrer que l'élargissement des raies de résonance nucléaire dû aux interactions dipolaires H_D est intermédiaire, pour un liquide anisotrope, entre l'élargissement dipolaire calculé par Van Vleck [8] pour le réseau rigide (le « réseau rigide » est ici constitué par les molécules du liquide considérées comme fixées dans les positions qu'elles occupent à un instant arbitraire) et l'élargissement très faible que l'on obtiendrait pour notre liquide supposé isotrope. Il résulte de cette brève discussion qualitative que les deux causes d'élargissement qui viennent d'être mentionnées (interactions quadrupolaires et interactions dipôle-dipôle) ne conduisent pas en général à des raies trop larges pour pouvoir être observées. Nous montrerons dans la deuxième partie qu'un élargissement plus considérable des raies de résonance quadrupolaire peut être souvent dû aux mouvements moléculaires lents.

Enfin, une dernière cause d'élargissement à envisager réside dans le fait que les différentes molécules ne sont pas animées de mouvements strictement identiques. Reprenons l'exemple des liquides nématiques. Il est vraisemblable que les axes moléculaires de rotation Oz′ seront animés de mouvements vibratoires rapides, très légèrement différents d'une molécule à l'autre. Il en résultera une dispersion des valeurs que prennent à un instant donné les composantes $\overline{V^m}$ du gradient moyen par rapport aux axes fixes, et par conséquent un certain étalement des fréquences de résonance quadrupolaire. Supposons, pour donner un ordre de grandeur de cet étalement, que la dispersion des vibrations de Oz′ atteigne 1° : il en résulterait un élargissement relatif d'environ :

$$\frac{\delta\omega}{\omega} \approx 3.10^{-4}$$

nullement négligeable.

Deuxième Partie. Effets de mouvements lents sur la résonance quadrupolaire.

Dans cette deuxième partie, nous supposerons que les fréquences caractéristiques $1/\tau_c$ des mouvements moléculaires sont faibles devant les fréquences ω de résonance quadrupolaire, c'est-à-dire que

$$\omega\tau_c \gg 1. \tag{16}$$

Cette condition est par exemple réalisée dans les liquides très visqueux. Lorsque les mouvements moléculaires sont isotropes, la condition (16) est équivalente à

$$\eta \gg \frac{1}{\omega}\frac{3kT}{4\pi a^3}. \tag{17}$$

η étant la viscosité, a le rayon des molécules assimilées à de petites sphères. La condition (16) est réalisée également pour les rotations moléculaires qui se produisent dans certains solides, comme par exemple les « semi-rotations » du chlore dans l'acide trichloracétique à basse température dont les effets sur la résonance quadrupolaire ont été analysés par Ayant [7] La condition (16) est probablement réalisée aussi pour la diffusion de certains atomes, ions, etc... à travers de nombreux solides. Dans tous les cas, nous devrons calculer la largeur des raies avec beaucoup de soin, parce que les mouvements moléculaires lents provoquent un élargissement considérable de ces raies.

3. **Équivalence entre les fonctions de corrélation de Kubo-Tomita et d'Ayant. —** Pour évaluer les largeurs de raie de résonance quadrupolaire dans l'hypothèse de mouvements moléculaires lents, nous aurons à utiliser la fonction de corrélation d'une variable quantique introduite par Ayant [6] sur la base d'une analogie avec la théorie classique des fonctions de variables aléatoires. Nous allons montrer ici que la transformée de Fourier de cette fonction de corrélation donne effectivement la forme du spectre d'absorption que nous désirons étudier. Dans ce but, nous prouverons que les fonctions de corrélation employées par Anderson [9] et Kubo et Tomita [10] d'une part, et par Ayant d'autre part sont équivalentes.

Considérons donc un ensemble de spins en contact avec un thermostat (milieu). Ces spins sont couplés à un champ magnétique extérieur H_0 constant. L'énergie totale $\mathcal{H}$ du système qui vient d'être décrit peut être mise sous la forme

$$\mathcal{H} = H_R + H_S + H_i \tag{18}$$

H_S représente l'énergie Zeeman $\gamma\hbar H_0 \sum_K I_{Kz}$ des spins ; H_i désigne l'énergie de couplage des spins avec le milieu (l'interaction dipolaire (15) ou bien le couplage quadrupolaire (1) constituent des exemples d'un tel couplage). Enfin H_R représente l'énergie du milieu, par exemple ici, ce sera l'énergie d'agitation thermique des molécules. On a les règles de commutation

$$[H_R, H_S] = 0 \qquad [H_R, H_i] \neq 0 \tag{19}$$

Le temps n'apparaît pas explicitement dans (18), puisque la présence de H_R tient compte des mouvements moléculaires. Le champ magnétique de radiofréquence dont nous étudions l'absorption par les spins est supposé de polarisation rectiligne suivant Ox. Dans ces conditions, Anderson, puis Kubo et Tomita ont montré que le spectre d'absorp-

tion est donné à un facteur multiplicatif près par :

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Trace de } [\rho\, I_x(t)\, I_x]\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad (20)$$

ρ est l'opérateur densité, I_x désigne la composante du spin sur l'axe fixe Ox. $I_x(t)$ désigne cette composante du spin en représentation de Heisenberg, elle est donnée par

$$I_x(t) = \exp\left[\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right] I_x \exp\left[\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right]. \qquad (21)$$

Pour calculer (21), nous allons « dégager » l'opérateur H_R selon un procédé dû à Feynman [11]. D'après Feynman, on a

$$\exp\left[\frac{-i}{\hbar}(H_R + H_S + H_i)t\right] = \exp\left[\frac{-iH_R t}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_0^t U(t')\,dt'\right]$$

avec :

$$U(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_R t\right] \{H_S + H_i\} \exp\left[\frac{-iH_R t}{\hbar}\right]$$
$$= H_S + \exp\left[\frac{iH_R t}{\hbar}\right] H_i \exp\left[\frac{-iH_R t}{\hbar}\right] = H_S + H_i(t) \qquad (22)$$

en vertu de (19). L'opérateur $H_i(t)$ où le temps apparaît maintenant explicitement, représente le couplage des spins avec le milieu, modulé par les mouvements moléculaires. C'est de ce point de vue que nous avons considéré le couplage quadrupolaire (1) comme une fonction aléatoire stationnaire du temps. Nous pouvons maintenant réécrire (21) sous la forme :

$$I_x(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t U(t')\,dt'\right] \exp\left[\frac{iH_R t}{\hbar}\right] I_x \exp\left[\frac{-iH_R t}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_0^t U(t')\,dt'\right]$$
$$= \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t U(t')\,dt'\right] I_x \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_0^t U(t')\,dt'\right] \qquad (23)$$

puisque I_x commute avec H_R. Ainsi, $I_x(t)$ obéit à l'équation

$$\frac{dI_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[I_x(t)\{H_S + H_i(t)\} - \{H_S + H_i(t)\} I_x(t)] \qquad (24)$$

En conséquence, on peut, pour le calcul de la fonction de corrélation de la variable quantique I_x, c'est-à-dire de la trace qui figure dans (20), utiliser soit l'hamiltonien $\mathcal{H}$ (18) de Kubo et Tomita, soit l'hamiltonien $U(t)$ (22).

Dans la suite de ce paragraphe, nous supposerons pour ne pas compliquer l'écriture que $H_S = \gamma\hbar H_0 I_z$, il n'y a qu'un seul spin. On a

$$\text{Trace de } [\rho I_x(t) I_x] = \sum_{\substack{r,r'\\ m,m',m''}} (mr|\rho|m'r')\,(m'r'|I_x(t)|m''r)\,(m''|I_x|m) \qquad (24\ bis)$$

où les nombres quantiques m, m', m'',... caractérisent les niveaux de H_S et r', r,... ceux de H_R.

Nous aurons le droit de raisonner sur des spins individuels à condition que les interactions dipolaires (15) soient suffisamment faibles pour que le comportement d'un spin donné soit largement indépendant de celui de ses voisins. Cette approximation est toujours valable dans les liquides et dans les gaz dès que le spin I est supérieur ou égal à un parce qu'en ces cas, les interactions quadrupolaires (ou les interactions avec une impureté paramagnétique) sont beaucoup plus importantes que les interactions spin nucléaire — spin nucléaire et constituent le couplage essentiel des spins avec le réseau.

Nous supposerons dans tout ce qui suit que le champ magnétique de radiofréquence dont on étudie l'absorption est d'intensité suffisamment faible pour que l'état de régime qui s'établit soit très voisin de l'équilibre thermique, décrit par l'opérateur densité

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Trace de } [e^{-\mathcal{H}/kT}]}$$

C'est cet opérateur ρ qui doit figurer dans (20) et (24 *bis*). En résonance nucléaire, les énergies $\hbar\omega_{mn}$ mises en jeu sont toujours très petites devant kT, de sorte que l'on pourra prendre

$$\rho = \frac{e^{-H_R/kT}}{\text{Trace de } [e^{-H_R/kT}]}. \qquad (24\ ter)$$

La trace (24 *bis*) qu'il s'agit d'évaluer représente la valeur moyenne de $[I_x(t)I_x]$ prise sur l'ensemble canonique spins-réseau défini par (24 *ter*). Pour calculer cette valeur moyenne, nous pouvons prendre successivement la moyenne sur le sous-ensemble des spins, puis la moyenne sur le sous-ensemble des réseaux. Ces deux sous-ensembles sont en effet découplés au sein de l'ensemble canonique spins-réseau (24 *ter*), comme on le voit sur l'expression (24 *ter*) de l'opérateur densité.

Dès lors, si nous désirons traiter le milieu comme un système classique — par opposition à un système quantique — l'hamiltonien $U(t)$ ne devra plus porter que sur les variables de spin. Une telle approximation est particulièrement indiquée dans le cas des liquides et des gaz, où l'on dispose de l'image classique du mouvement brownien : en ce cas, $U(t)$ devient l'hamiltonien fonction aléatoire stationnaire du temps utilisé par Ayant. Par conséquent, lorsque $\hbar\omega_{mn} \ll kT$, (24 *bis*) pourra s'écrire :

$$\sum_{m,m'} \overline{(m|I_x(t)|m')\,(m'|I_x|m)} = \text{Trace de } \overline{[I_x(t)\, I_x]}, \qquad (24\ quater)$$

Cette fois, la trace (24 *quater*) ne porte plus que sur les nombres quantiques de spin m, m'. Elle représente la moyenne de $[I_x(t)I_x]$ prise sur le sous-ensemble des spins. Nous avons rappelé en surlignant que l'on devait encore prendre la moyenne sur le

sous-ensemble canonique des réseaux (24 *quater*) représente la fonction de corrélation de la variable quantique I_X introduite par Ayant. L'équivalence de cette fonction avec celle de Kubo et Tomita est ainsi établie.

4. Effets de mouvements moléculaires lents sur la largeur des raies de résonance quadrupolaire. — En résonance quadrupolaire pure, $H_S = 0$; $H_1(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire du temps, c'est le couplage

$$H_1(t) = H(t) = \sum_m \sum_n \frac{\lambda_n}{\lambda_m} D^2[R(t)]_{nm} V'^n I^{-m}. \quad (25)$$

Le spectre d'absorption est donné, à un facteur multiplicatif près, par

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Trace de } \overline{[I_X(t)\, I_X]}\, e^{-i\omega t}\, dt \quad (26)$$

où $I_x(t)$ vérifie (23) et (24). Enfin, la moyenne qui figure explicitement dans (26) [au moyen d'une barre] porte sur un ensemble de Gibbs de systèmes stochastiques identiques, tous définis par (25).

Deux théories distinctes ont été développées pour évaluer (20) et (26) en résonance nucléaire. L'une est due à Kubo et Tomita, l'autre est due à Ayant, mais elles sont toutes les deux inapplicables ici. En effet, pour évaluer (26), il nous faut $I_X(t)$ pour des temps t arbitraires et en particulier pour des temps $t \gg \tau_c$. Lorsque τ_c est suffisamment petit ($\omega\tau_c < 1$), c'est-à-dire lorsque les mouvements moléculaires sont suffisamment rapides, un calcul de perturbation permet d'évaluer $I_X(t)$ pour des instants $t > \tau_c$. Mais un tel calcul de perturbation ne permet pas d'atteindre des instants $t > \tau_c$ lorsque la condition (16) $\omega\tau_c \gg 1$ est vérifiée. C'est pourquoi les théories de Kubo-Tomita et d'Ayant, toutes deux basées sur un calcul de perturbation au deuxième ordre de l'énergie de couplage spins-réseau, ne sont pas valables ici. Une autre raison est qu'ici, $H(t)$ donné par (25) ne peut être considéré comme une perturbation puisque $H_S = 0$.

Pour calculer (26), nous emploierons l'approximation adiabatique, qui n'est pas une méthode de perturbation. On a :

$$\text{Trace de } [I_X(t) I_X] = \text{Trace de } [T^{-1}(t) I_X\, T(t) I_X]$$

avec

$$T(t) = \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int^t H(t')\, dt'\right] \quad (27)$$

d'après (23). L'opérateur d'évolution $T(t)$ étant unitaire, on aura :

$$\begin{aligned} \text{Trace de } [I_X(t) I_X] &= \sum_{m,n} (m|T^{-1}(t) I_X\, T(t)|n)\, (n|I_X|m) \\ &= \sum_{m,n} (T(t)m|I_X|T(t)n)\, (n|I_X|m). \end{aligned} \quad (28)$$

La fonction d'onde $T(t)|m)$ est évidemment solution de l'équation de Schrodinger

$$i\hbar \frac{d}{dt}[T(t)|m)] = H(t)\, [T(t)|m)]. \quad (29)$$

Pour évaluer (28), nous devons choisir un modèle pour les mouvements moléculaires. Nous supposerons donc que le déplacement des molécules s'effectue de façon « continue » — par opposition à un déplacement par sauts « discontinus » —. Nous pourrons alors appliquer l'approximation adiabatique. La condition (16) réalisée ici signifie en effet que l'hamiltonien $H(t)$ varie très peu durant le temps ω^{-1}. A l'approximation adiabatique, l'intégrale $T(t)|m)$ de l'équation de Schrödinger (29) est donnée par

$$T(t)|m) = |m(t))e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_m(t')dt'} = |m(t))e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} \quad (30\ bis)$$

Ici $E_m(t) = E_m$, $E_n(t) = E_n$,... désignent les valeurs propres de $H(t)$, nous les supposons indépendantes du temps, $|m(t))$, $|n(t))$,... sont les vecteurs propres correspondants de $H(t)$. Ils constituent une base liée aux axes mobiles x'y'z', une base qui accompagne la molécule dans son mouvement. Plus précisément, $|m(t))$, $|n(t))$,... désignent les états qui se déduisent respectivement des états $|m)$, $|n)$,... par la rotation $R(t)$ et nous écrirons

$$|m(t)) = \mathcal{R}(t)|m), \qquad |n(t)) = \mathcal{R}(t)|n), \ldots \quad (31)$$

$\mathcal{R}$ étant l'opérateur qui correspond à la rotation R.

L'équation (30 *bis*) serait rigoureusement exacte si les niveaux $E_m(t)$ et $E_{-m}(t)$ n'étaient pas dégénérés. Mais à cause de la dégénérescence des niveaux E_m et E_{-m}, l'opérateur $T(t)$ mélange les états $|m(t))$ et $|-m(t))$, c'est-à-dire qu'au lieu de (30 *bis*), nous aurons :

$$T(t)|m) = [C_{m,m}(t)|m(t)) + C_{m,-m}(t)|-m(t))]e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} \quad (30)$$

comme nous le montrons à l'appendice I. Dans (30), on a : $C_{m,m}(0) = 1$, $C_{m,-m}(0) = 0$. S'appuyant sur le fait que $H(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire dont le temps de corrélation est égal à τ_c, on peut prouver (voir Appendice I) que $C_{m,m}(t)$ et $C_{m,-m}(t)$ sont deux fonctions aléatoires dont le temps de corrélation est approximativement égal à τ_c. Portant (30) dans (28), on obtient :

$$\text{Trace de } \overline{[I_X(t) I_X]} = \sum_{\pm m, \pm n} \overline{C^*_{m,\pm m}(t) C_{n,\pm n}(t)\, (\pm m(t)|I_X|\pm n(t))}\, (n|I_X|m)\, e^{i\omega_{mn} t} \quad (32)$$

avec $\omega_{mn} = \dfrac{E_m - E_n}{\hbar}$. Dans (32), à chaque valeur des indices m et n correspondent quatre termes : à savoir les termes en $+m, +n$; $+m, -n$; $-m, +n$; $-m, -n$. La sommation (32) porte aussi là-dessus, ce que nous avons indiqué par $\pm m, \pm n$ sous le signe de sommation.

Lorsque les mouvements moléculaires sont infiniment lents, $m(t) = m$, $n(t) = n$,... $C_{k,k}(t) = 1$ et $C_{k,-k}(t) = 0$, et en portant (32) dans (26), nous obtenons des pics en fonction δ de Dirac aux pulsations $\pm\,\omega_{mn}$ qui correspondent aux raies de résonance quadrupolaire. Les raies ainsi trouvées sont infiniment fines parce que l'on néglige les autres causes d'élargissement qui, ultérieurement, viendront composer leur effet avec celui des rotations moléculaires lentes.

Lorsque les mouvements moléculaires sont suffisamment lents pour que l'élargissement qu'ils provoquent soit faible devant $h\omega_{mn}$, on obtiendra la raie associée à la fréquence cyclique ω_{mn} en ne gardant dans (32) que les termes en $e^{i\omega_{m'n'}t}$ pour lesquels $\omega_{m'n'} = \omega_{mn}$. De plus, on voit facilement que les expressions

$$\overline{C^*_{m,\pm m}(t)\; C_{n,\pm n}(t)\; (\pm\, m(t)|I_x|\pm\, n(t))\; (n|I_x|m)}$$

tendent leur limite zéro avec une constante de temps de l'ordre de τ_c, cela est une conséquence de ce que par définition même du temps de corrélation τ_c, les quantités

$$\overline{(m\,n(t))} = \overline{(m, \mathcal{R}(t)\,n)} \quad \text{et} \quad \overline{C_{m,\pm m}(t)}$$

tendent vers leur limite avec une constante de temps de l'ordre de τ_c. Il résulte alors de (32) et de (26) que la raie associée à ω_{mn} que nous analysons possède une largeur de l'ordre de $1/\tau_c$.

Nous avons ainsi établi le résultat très général que des mouvements moléculaires dont les fréquences caractéristiques $1/\tau_c$ sont faibles devant les fréquences de résonance quadrupolaire ω_{mn} provoquent un élargissement de la raie de l'ordre de $1/\tau_c$. Il est physiquement évident que ce résultat ne peut dépendre du modèle de mouvements moléculaires « continus » qui a servi à l'établir, c'est-à-dire qu'il doit encore être valable pour des mouvements par sauts « discontinus » (à condition naturellement que ces sauts connectent des sites identiques). Considérons par exemple un cristal moléculaire comme l'acide trichloracétique, où certains noyaux de chlore subissent des semi-rotations, c'est-à-dire sautent d'une position à d'autres positions possibles. Pour appliquer nos résultats, nous devrons considérer comme peu corrélées entre elles deux positions successives distinctes du noyau de chlore, puisque les composantes V_{ij} du gradient V [rapportées aux axes fixes] sont sensiblement différentes pour ces deux positions. Le temps τ_c de corrélation devra donc être défini comme le temps moyen pendant lequel un noyau de chlore séjourne dans une position déterminée. Nous retrouvons ainsi les résultats d'Ayant [7] sur l'élargissement des raies de résonance quadrupolaire : celui-ci est de l'ordre de $\lambda = 1/\tau_c$, probabilité par unité de temps d'un saut.

5. **La résonance quadrupolaire dans les liquides visqueux.** — Considérons un liquide visqueux, satisfaisant aux conditions (16) et (17), dans lequel les mouvements moléculaires sont isotropes. Nous allons montrer qu'en ce cas, une théorie plus rigoureuse de l'élargissement des raies de résonance quadrupolaire par les mouvements est possible.

L'opérateur rotation $\mathcal{R}$ étant un opérateur unitaire, on aura

$$(n(t)|I_x|m(t)) = (\mathcal{R}(t)\,n|I_x|\mathcal{R}(t)\,m) = (n|[\mathcal{R}(t)]^{-1}\,I_x\mathcal{R}(t)|m).$$

La raie associée à la fréquence cyclique $\omega_{m'n'}$ est, en vertu de (32) et (26) donnée par la transformée de Fourier de

$$e^{i\omega_{mn}t}\sum_{\pm m,\pm n}{}' \;\overline{C_{m,\pm m}(t)\,C_{n,\pm n}(t)} \; \overline{(\pm\, m[\mathcal{R}(t)]^{-1}I_x\mathcal{R}(t)|\pm\, n)\;(n|I_x|m)}. \quad (33)$$

où la sommation Σ' ne porte que sur tous les couples d'états m et n pour lesquels on a : $\omega_{mn} = \omega_{m'n'}$. Désignons par $f(R, t)\,dR$ la probabilité que la molécule occupe au temps t une position tournée de R à $R + dR$ par rapport à sa position au temps $t = 0$. (33) s'écrit alors

$$e^{i\omega_{mn}t}\sum_{\pm m,\pm n}{}'\int < C^*_{m,\pm m}(R)\; C_{n,\pm n}(R) > (\pm\, m|\mathcal{R}^{-1}I_x\mathcal{R}|\pm\, n)\;(n|I_x|m)\,f(R,t)\,dR. \quad (34)$$

La déduction de (34), assez délicate, est présentée à l'appencice II.

Dans tout ce qui suit nous supposerons le gradient V de révolution autour de l'axe mobile Oz'. En ce cas, les rotations R ne dépendront effectivement que de deux paramètres, nous n'aurons plus qu'à déterminer les mouvements de l'axe Oz'.

a) Calcul de $f(R, t)$ [12]. — Pour repérer les positions de Oz' relativement aux axes fixes, nous introduirons les coordonnées sphériques (θ, φ) du point d'intersection de Oz' avec la sphère de rayon unité centrée en O. Nous supposerons que la probabilité $f(\theta_0\,\varphi_0,\;\theta\,\varphi,\;t)$ que Oz' occupe la position (θ, φ) à l'instant t sachant qu'à l'instant initial $t = 0$, Oz' était en (θ_0, φ_0) est solution d'une équation de diffusion

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D}{a^2}\,\Delta_s f. \quad (35)$$

Δ_s est l'opérateur laplacien sur la sphère, il ne porte que sur les deux variables θ et φ. La constante de diffusion D est donnée par la formule de Stokes

$$D = \frac{kT}{8\pi a\eta}. \quad (36)$$

Les fonctions propres de Δ_s sont les harmoniques sphériques (orthonormés) :

$$\Delta_s\,Y_{lm}(\theta,\varphi) = -\,l(l+1)\;Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

Nous cherchons une solution de (35) sous la forme

$$f(\theta_0\varphi_0, \theta\varphi, t) = \sum_{l,m} a_{lm}(\theta_0\varphi_0, t)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (37)$$

En portant dans (35), il vient :

$$a_{lm}(\theta_0\varphi_0, t) = a_{lm}(\theta_0\varphi_0, 0)\, e^{-\frac{D}{a^2}l(l+1)t}.$$

En vertu des conditions initiales, on doit avoir :

$$f(\theta_0\varphi_0, \theta\varphi, 0) = \frac{\delta(\theta-\theta_0)}{\sin\theta_0}\,\delta(\varphi-\varphi_0)$$

d'où finalement

$$a_{lm}(\theta_0\varphi_0, t) = Y^{\times}_{lm}(\theta_0, \varphi_0)\, e^{-\frac{D}{a^2}l(l+1)t}. \qquad (38)$$

b) Forme et largeur de la raie associée a ω_{pq}. — Nous allons montrer maintenant que la raie est une superposition de courbes de Lorentz. Il nous suffira pour cela de déterminer la dépendance par rapport au temps de l'expression (34) (où nous remplaçons m par p et n par q).

Nous avons montré à l'appendice II (59) que :

$$< C^*_{p,\pm p}(R)\, C_{q,\pm q}(R) > = \sum_{lm} c_{lm}^{(\pm p\pm q)}(\theta_0, \varphi_0)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (39)$$

D'autre part, I_X représente la composante du vecteur spin sur l'axe fixe Ox ; $\mathcal{R}^{-1} I_X \mathcal{R}$ représente la composante du vecteur spin sur l'axe mobile Ox' tourné de $R(\theta, \varphi)$ par rapport à Ox, $R(\theta,\varphi)$ étant la rotation qui amène le point (θ_0, φ_0) au point (θ, φ). Dans les rotations, les vecteurs se transforment selon la $D^1(R)$ et il en résulte que

$$(p|\mathcal{R}^{-1}(\theta,\varphi) I_X \mathcal{R}(\theta,\varphi)|q) = \sum_{m'=-1}^{1} b_{m'}^{(pq)}(\theta_0, \varphi_0)\, Y_{1m'}(\theta\varphi) \qquad (40)$$

Tenant compte de (37), (38), (39) et (40), l'expression (34) devient égale à

$$e^{i\omega_{pq}t} \sum_{\pm p,\pm q}{}' \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int^{2\pi} d\varphi \sum_{lm} c_{lm}^{(\pm p,\pm q)}\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\sum_{m'} b_{m'}^{(\pm p,\pm q)}\, Y_{1m'}(\theta, \varphi) \sum_{l''m''} Y^*_{l''m''}(\theta_0, \varphi_0)\, e^{-\frac{D}{a^2}l''(l''+1)t}\, Y_{l''m''}(\theta, \varphi)$$

$$\times\ (q|I_X|p) \qquad (41)$$

Or, on a :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi)\, Y_{1m'}(\theta, \varphi) = \sum_{\lambda=|l-1|}^{\lambda=l+1|} \sum_{\mu} d_{\lambda\mu}^{(m,m')}\, Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)$$

les $d_{\lambda\mu}$ étant des constantes (liées simplement aux coefficients de Clebsch-Gordan).

Par conséquent (41) se résout en des intégrales du type

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)\, Y_{l''m''}(\theta, \varphi) e^{-\frac{D}{a^2}l''(l''+1)t} =$$

$$e^{-\frac{D}{a^2}\lambda(\lambda+1)t}\, \delta_{\lambda l''}\, \delta_{\mu,-m''}$$

avec

$$|l-1| < \lambda < |l+1| \qquad (42)$$

où l est voisin de deux, comme nous l'avons montré à l'appendice II. Finalement, la raie associée à la fréquence cyclique ω_{pq} est la transformée de Fourier d'une expression de la forme

$$e^{i\omega_{pq}t} \sum_{\lambda} g_\lambda\, e^{-\frac{D}{a^2}\lambda(\lambda+1)t} \qquad (43)$$

où, en vertu de (42), seuls diffèrent notablement de zéro les g_λ dont l'indice λ n'est pas trop supérieur à trois ($\lambda < 5$ par exemple). La raie cherchée est donc une superposition de courbes de Lorentz :

$$A(\omega) \sim \sum_{\lambda} g_\lambda \frac{a^2}{D\lambda(\lambda+1)} \frac{1}{1 + \frac{a^4}{D^2\lambda^2(\lambda+1)^2}(\omega - \omega_{pq})^2} \qquad (44)$$

On voit que la largeur de cette raie est de l'ordre de $\tau_c^{-1} = [a^2/6D]^{-1}$ (61), en accord avec le résultat général du paragraphe précédent.

Remarquons que dans sa théorie de l'élargissement des raies de résonance quadrupolaire par semi-rotations, Ayant [7] avait déjà obtenu une superposition de formes de Lorentz. D'autre part' il est bien connu en résonance nucléaire magnétique que les liquides peu visqueux fournissent également des raies de résonance en forme de Lorentz. La forme de Lorentz, à quelques rares exceptions près, semble ainsi devoir être obtenue chaque fois que la cause prépondérante d'élargissement de la raie est dynamique, c'est-à-dire réside dans des mouvements (par opposition à un élargissement dû à des interactions dipolaires (15) en réseau rigide par exemple).

Il résulte de tout ce qui précède qu'il ne doit pas être possible d'observer la résonance nucléaire magnétique dans un liquide visqueux dont les noyaux ont un moment quadrupolaire Q non nul, tout au moins dans un champ Zeeman H_0 assez faible, de même qu'il est difficile ou impossible d'observer un tel effet Zeeman dans une poudre. L'application du champ magnétique $\overrightarrow{H_0}$ engendre en effet une dispersion considérable des fréquences de résonance, puisque les fréquences propres d'un noyau donné à un instant donné dépendront de son orientation relativement à $\overrightarrow{H_0}$.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte des interactions dipolaires (15). La contribution de celles-ci à la largeur de la raie peut être évaluée au moyen de la méthode des traces de Waller-Van Vleck [8, 13] parce que les mouvements moléculaires sont supposés lents devant les fréquences de résonance et que le rétrécissement par rapport à la largeur à l'état de repos qui en résulte doit être faible. Donc lorsque partant de l'état de repos, on fait décroître la viscosité, la raie, primitivement de forme gaussienne, se déforme et s'élargit. La largeur (44), négligeable au repos, finit par devenir prépondérante.

Dans les considérations précédentes, nous avons fait abstraction d'une dispersion possible des gradients électriques à l'endroit des noyaux qui résonnent. A un instant déterminé, les environnements des diverses molécules du liquide ne sont pas identiques et il en résulte que les différents quadrupoles se trouvent dans des sites très légèrement différents. Les différences de gradients électriques qui en découlent ne se « moyennent » que partiellement à cause de la lenteur des mouvements moléculaires, d'où un élargissement supplémentaire des raies de résonance quadrupolaire (2). De ce point de vue, on aura sans doute intérêt à faire résonner des noyaux situés « à l'intérieur » et non « à la périphérie » de molécules très stables et très « rigides », ce qui réduira sans doute cet élargissement.

6. **Composition de mouvements rapides et de mouvements lents.** — Aux paragraphes 1 et 2, nous avons traité le cas d'une molécule animée de rotations rapides ($\tau_0 \ll 1/\omega$) autour d'un axe fixe Oz. Nous devons maintenant généraliser ce modèle en supposant cet axe de rotation Oz animé de mouvements isotropes lents ($\tau_L \gg 1/\omega$). Désignons par $1/T_2$ la largeur qu'aurait la raie si l'axe Oz était fixe, donc abstraction faite des mouvements lents. Les mouvements lents de Oz engendreront un élargissement supplémentaire de $1/\tau_L$, de sorte que la largeur totale approximative de la raie devient

$$\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_L}$$

Le terme en τ_L^{-1} peut être facilement prédominant (τ_L désigne ici le temps de corrélation relatif aux fluctuations d'orientation de Oz). Il en résulte que la résonance quadrupolaire dans un liquide nématique par exemple ne sera observable que si les fréquences $1/\tau_L$ caractéristiques des fluctuations d'orientation des axes moléculaires demeurent faibles devant les fréquences de résonance ω_{mn}. On voit que la résonance quadrupolaire fournira des renseignements sur la valeur de τ_L. Remarquons qu'on peut modifier les τ_L : c'est ainsi qu'un champ magnétique constant H_0 possède la propriété d'orienter les « longueurs » moléculaires parallèlement à $\overrightarrow{H_0}$, donc d'augmenter sensiblement les τ_L. En ce cas, on n'observera évidemment pas une résonance quadrupolaire pure.

Conclusion

Dans un liquide isotrope peu visqueux, il est impossible d'observer la résonance quadrupolaire pure. Par contre, en principe, il est possible d'observer la résonance quadrupolaire pure dans :

a) les liquides peu visqueux à mouvements moléculaires anisotropes ;

b) les liquides visqueux.

Toutefois, les raies de résonance seront assez larges, surtout dans le cas a)

$$\frac{\delta\omega}{\omega} \sim 10^{-3} \text{ à } 8.10^{-3}.$$

Elles « disparaissent » sans doute entièrement dans le bruit de fond, d'où il faudra les « extraire ». Une telle extraction n'est pratiquement limitée que par la stationnarité du bruit de fond lui-même, elle sera facilitée par le progrès incessant des techniques radioélectriques. Aussi est-il à peu près certain que la résonance quadrupolaire ne manquera pas d'être finalement détectée dans les liquides mentionnés.

(2) Très faible d'après des expériences toutes récentes.

Appendice I

Approximation adiabatique dans le cas de la dégénérescence

Soit l'équation de Schrodinger

$$\frac{i\hbar \mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = H(t)\,\psi \tag{45}$$

où l'hamiltonien $H(t)$ varie très peu durant le temps ω_{mn}^{-1}. Nous désignerons par $E_n(t)$ les valeurs propres de $H(t)$, par $u_n(x, t)$ les fonctions propres correspondantes. $\omega_{mn}(t) = E_m(t) - E_n(t)/\hbar$. x est une variable d'espace, explicitée ici pour maintenir la généralité. Le cas où certains niveaux de $H(t)$ sont dégénérés a, semble-t-il, très peu focalisé l'attention jusqu'à présent. Supposons que $E_k(t) = E_l(t)$, les niveaux k et l sont dégénérés. Cherchons une solution de (45) sous la forme

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n(t) u_n(x, t) e^{-i/\hbar \int_0^t E_n(t')\mathrm{d}t'} \tag{46}$$

avec

$$H(t) u_n(x, t) = E_n(t) u_n(x, t). \tag{47}$$

Portons alors (46) dans (45). Tenant compte de ce que les $u_n(x, t)$ sont orthonormés on trouve :

$$\frac{\mathrm{d}C_k}{\mathrm{d}t}(t) + i\beta_k(t)\, C_k(t) + \sum_{n\neq k} C_n(t) e^{-i/\hbar \int_0^t [E_n(t') - E_k(t')]\mathrm{d}t'} \int u_k^*(x,t) \frac{\partial u_n(x,t)}{\partial t}\,\mathrm{d}x = 0 \tag{48}$$

où $\beta_k(t)$ est réel et donné par :

$$\beta_k(t) = -\,i \int u_k^*(x, t) \frac{\partial u_k(x, t)}{\partial t}\,\mathrm{d}x. \tag{49}$$

Posons alors

$$F_k(t) = C_k(t) e^{\int_0^t i\beta_k(t')\mathrm{d}t'}. \tag{50}$$

Dans (48), les termes pour lesquels $n \neq l$ ne contribuent pas sensiblement à l'intégrale en $\mathrm{d}x$ et

peuvent être négligés devant le terme $n = l$. S'il n'y avait pas dégénérescence, on trouverait donc, après substitution de (50) dans (48) : $\frac{dF_k(t)}{dt} \approx 0$ c'est en cela que consiste l'approximation adiabatique ordinaire. Mais du fait de la dégénérescence, (48) s'écrit, compte tenu de (50) :

$$\frac{dF_k(t)}{dt} + F_l(t) \int u_k^*(x, t) \frac{\partial u_l(x, t)}{\partial t} e^{-i\int_0^t [\beta_l(t') - \beta_k(t')] dt'} dx = 0 \quad (51)$$

Posons

$$\frac{\partial u_l}{\partial t}(x, t) = \Omega_l(x, t) u_l(xt)$$

$|\Omega_l|$ mesure en quelque sorte la « vitesse » avec laquelle $H(t)$ varie, on peut encore dire que $1/|\Omega_l|$ est le temps nécessaire pour une modification sensible de $H(t)$. Supposons alors qu'à l'instant initial $t = 0$, $|F_l(0)| = 1$ et $F_k(0) = 0$. En première approximation (pour $t < |\Omega_l^{-1}|$), les u étant orthonormés, on peut écrire (51) sous la forme

$$\frac{dF_k(t)}{dt} + \Omega_l(t) F_l(0) = 0 \quad (52)$$

où $|\Omega_l(t)|$ est toujours une mesure de la « vitesse » avec laquelle $H(t)$ varie [3]. On voit ainsi qu'au bout du temps $t = |\Omega_l^{-1}(t)|$, $|F_k(t)|$ sera devenu de l'ordre de $|F_l(t)|$, puisqu'il ne peut pas y avoir d'interférences destructives pour des temps $t < |\Omega_l^{-1}|$. Par conséquent, à l'approximation adiabatique, le couplage $H(t)$, qui ne mélange pas des états d'énergies différentes, mélange par contre les états dégénérés $E_k(t)$ et $E_l(t)$. Si l'on désire employer le langage des probabilités de transition, on peut dire que la probabilité de transition de l'état $u_l(t)$ vers l'état $u_k(t)$, sous l'effet du couplage lentement variable $H(t)$, est de l'ordre de $|\Omega|$.

Supposons maintenant que $H(t)$ soit une fonction aléatoire stationnaire, dont le temps de corrélation est τ_c. On aura : $|\Omega| \approx 1/\tau_c$. Les $C_k(t)$ et $F_k(t)$ seront elles aussi des fonctions aléatoires. Partons des valeurs initiales $|F_l(0)| = 1$ et $|F_k(0)| = 0$. Le temps de corrélation des fonctions $F_k(t)$, $F_l(t)$ est évidemment le temps au bout duquel F_k et F_l auront varié sensiblement, c'est-à-dire d'après ce qui précède le temps $t = |\Omega^{-1}| = \tau_c$. Pour des temps $t \gg \tau_c$, $F_k(t)$ et $F_l(t)$ ne se « rappellent » plus de leurs valeurs initiales, le mélange des états $E_k(t)$ et $E_l(t)$ est alors entièrement réalisé. Signalons que dans certains cas particuliers (mouvements moléculaires isotropes dans les liquides visqueux en résonance quadrupolaire par exemple) la fonction d'autocorrélation de $F_k(t)$ est identiquement nulle.

[3] Plus exactement, la rapidité avec laquelle les fonctions propres de $H(t)$ varient au cours du temps dans l'espace de Hilbert.

Appendice II

L'expression (33) peut être évaluée de la manière suivante. Désignons par $f(\mathcal{L}, R, t) d\mathcal{L}\, dR$ la probabilité, normalisée à l'unité, que la molécule occupe au temps t une position A tournée de R à R + dR par rapport à sa position A_0 au temps $t = 0$, l'axe mobile Oz' ayant parcouru entre 0 et t sur la sphère de rayon unité des chemins compris entre $\mathcal{L}$ et $\mathcal{L} + d\mathcal{L}$. (33) est alors égal à (on a remplacé m par p et n par q)

$$e^{i\omega_{pq}t} \sum_{\pm p, \pm q}' \int d\mathcal{L} \int dR\, C^*_{p,\pm p}(\mathcal{L}, R, t) C_{q,\pm q}(\mathcal{L}, R, t)$$
$$(\pm p|\mathcal{R}^{-1} I_x \mathcal{R}| \pm q)\,(q|I_x|p) f(\mathcal{L}, R, t). \quad (53)$$

Les $C_{p,\pm p}$ dépendent en général du chemin $\mathcal{L}$ suivi pour aller de A_0 en A, mais le fait essentiel est qu'ils ne dépendent pas du temps t mis pour accomplir le trajet, c'est-à-dire que

$$C_{p,\pm p}(\mathcal{L}, R, t) \equiv C_{p,\pm p}(\mathcal{L}, R). \quad (54)$$

En effet, considérons un premier parcours A_0A, la loi de parcours étant définie par l'hamiltonien $H(t)$ et par l'équation (48). Considérons un deuxième parcours A_0A, défini par l'hamiltonien $H'(t)$, empruntant le même chemin $\mathcal{L}$, mais α fois « plus lentement », c'est-à-dire tel que

$$H'(\alpha t) \equiv H(t).$$

Désignant par $u'_n(x, t)$ les fonctions propres de $H'(t)$, on aura évidemment

$$u'_n(x, \alpha t) \equiv u_n(x, t). \quad (55)$$

L'équation (48) relative au deuxième parcours $H'(t)$ s'écrit :

$$\frac{dC'_k(t)}{dt} + C'_k(t) \int u'^*_k(x,t) \frac{\partial u'_k(x,t)}{\partial t} dx + C'_l(t) \int u'^*_k(x, t) \frac{\partial u'_l(x, t)}{\partial t} dx = 0.$$

Remplaçons dans cette équation t par αt et multiplions le premier membre par α, il vient :

$$\frac{dC'_k(\alpha t)}{dt} + C'_k(\alpha t) \int u'^*_k(x, \alpha t) \frac{\partial u'_k(x, \alpha t)}{\partial t} dx + C'_l(\alpha t) \int u'^*_k(x, \alpha t) \frac{\partial u'_l(x, \alpha t)}{\partial t} dx = 0.$$

Tenant compte de (55), on voit que $C'_k(\alpha t)$ est solution de (48). Les conditions initiales étant identiques pour les C' et les C, il en résulte que

$$C'_k(\alpha t) \equiv C_k(t). \quad (56)$$

Or dans le deuxième parcours, on atteint le point A au temps αt, ce qui démontre (54) puisque α et la situation de A sont arbitraires.

L'intégrale (53) peut alors s'écrire :

$$\int dR(\pm\ p|\mathcal{R}^{-1}\ I_x\ \mathcal{R}|\pm\ q)\ (q|I_x|p)$$

$$\int d\mathcal{L}\ C^*_{p,\pm p}(\mathcal{L}, R)\ C_{q,\pm q}(\mathcal{L}, R) f(\mathcal{L}, R, t)$$
$$= \int dR(\pm\ p|\mathcal{R}^{-1}\ I_x\ \mathcal{R}|\pm q)(q|I_x|p)$$
$$< C^*_{p,\pm p}(R)\ C_{q,\pm q}(R) > f(R, t) \quad (57)$$

avec, par définition

$$f(R, t) < C^*_{p,\pm p}(R)\ C_{q,\pm q}(R) >$$
$$= \int d\mathcal{L}\ C^*_{p,\pm p}(\mathcal{L}, R)\ C_{q,\pm q}(\mathcal{L}, R) f(\mathcal{L}, R, t) \quad (58)$$

où $f(R, t)$ est la probabilité que la molécule — ou l'axe Oz' — occupe à l'instant t la position A de coordonnées sphériques (θ, φ), tournée de R à R + dR par rapport à la position initiale $A_0(\theta_0, \varphi_0)$ au temps $t = 0$.

$$f(R, t)dR = dR \int f(\mathcal{L}, R, t) d\mathcal{L}.$$

La fonction $< C^*_{p,\pm p}(R)\ C_{q,\pm q}(R) >$ peut, tout comme $f(R, t)$, être développée en harmonique sphériques

$$< C^*_{p,\pm p}(R)\ C_{q,\pm q}(R) > = \sum_{lm} c_{lm}^{(\pm p, \pm)q}(\theta_0, \varphi_0)\, Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (59)$$

mais seuls les premiers coefficients $c_{lm}^{(\pm p,\pm q)}$, plus exactement seuls les c_{lm} avec l voisin de deux ($l \approx 2$) différeront sensiblement de zéro, les autres c_{lm} seront négligeables. En effet, nous avons montré à l'appendice I que, en général, le temps de corrélation des fonctions aléatoires $C_{p,\pm p}(t)$ est de l'ordre de τ_c, il en résulte que la fonction d'autocorrélation de $C^*_{p,p}(t)\ C_{q,q}(t)$

$$\overline{C^*_{p,p}(t)\ C_{q,q}(t)\ C^*_{p,p}(0)\ C^*_{p,p}(0)} = \overline{C^*_{p,p}(t)\ C_{q,q}(t)}$$

$$= \int dR \int d\mathcal{L}\ C^*_{p,p}(\mathcal{L}, R)\ C_{q,q}(\mathcal{L}, R) f(\mathcal{L}, R, t)$$
$$= \sum_{\substack{lm, \\ l'm'}} \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, c_{lm}^{(p,q)}(\theta_0, \varphi_0)$$
$$Y_{lm}(\theta, \varphi)\, Y^*_{l'm'}(\theta_0, \varphi_0)\, e^{-\frac{D}{a^2} l'(l'+1)t}\, Y_{l'm'}(\theta, \varphi)$$
$$= \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} c_{l,-m}^{(+p,+q)}(\theta_0, \varphi_0)\, Y^*_{l'm'}(\theta_0, \varphi_0)\, e^{-\frac{D}{a^2} l'(l'+1)t}\, \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$
$$= \sum_{lm} c_{l,-m}^{(+p,q)}(\theta_0, \varphi_0)\, Y^*_{lm}(\theta_0, \varphi_0)\, e^{-\frac{D}{a^2} l(l+1)t} \quad (60)$$

doit tendre vers sa limite avec une constante de temps de l'ordre de τ_c, lorsque $t \to \infty$. Mais τ_c est le temps de corrélation de $H(t)$, c'est-à-dire le temps de corrélation relatif aux $D^2[R(t)]_{nm}$ de la formule (25), il s'obtient donc en faisant $l = 2$ dans $\dfrac{a^2}{Dl(l+1)}$, donc

$$\tau_c = \frac{a^2}{6D} \quad (61)$$

Il en résulte que seuls les $c_{lm}^{(+p,+q)}$ avec $l \approx 2$ sont sensiblement différents de zéro. L'expression (60) ne dépend évidemment qu'en apparence de (θ_0, φ_0). On peut montrer que l'isotropie des mouvements moléculaires entraîne que $\overline{C_{p,-p}(t)} \equiv 0$, de sorte que le raisonnement précédent n'est strictement pas applicable pour $\overline{C^*_{p,-p}(t)\ C_{q,\pm q}(t)}$. Mais les $C_{p,-p}(t)$ ne sont pas indépendants des $C_{p,+p}(t)$ puisque l'on a identiquement

$$|C_{p,+p}(t)|^2 + |C_{p,-p}(t)|^2 = 1.$$

On en déduit que dans le développement (59), seuls figurent des Y_{lm} avec $l \approx 2$.

Manuscrit reçu le 9 novembre 1955,
modifié le 14 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Seiden (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1419.
[2] Grignard, *Traité de Chimie Organique* I, p. 81, Masson, Paris.
[3] Al-Mahdi (A. A. K.) et Ubbelohde (A. R.), *Proc. Roy. Soc.* A, 1953, **220**, 143.
[4] Bayer (H.), *Z. Physik*, 1951, **130**, 227.
[5] Wigner (E.), Gruppentheorie, Vieweg, Braunschweig, 1931.
[6] Ayant (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 411.
[7] Ayant (Y.), Thèse, *Ann. Physique* (1955) ; voir aussi J. Seiden, *C. R. Acad. Sc.* 1956, **242**, 2715.
[8] Van Vleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
[9] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.
[10] Kubo (R.) et Tomita (K.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1954, **9**, 888.
[11] Feynman (R. P.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 108.
[12] Blœmbergen (N.), *Thèse* (1948).
[13] Waller (I.), *Z. Physik*, 1932, **79**, 380.

ÉTUDE SOMMAIRE DE L'INTERACTION NUCLÉON-NUCLÉON SUR UN MODÈLE ÉLECTRODYNAMIQUE SIMPLIFIÉ DE NUCLÉON

Par J. CHARON,
Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.

Sommaire. — On considère un nucléon constitué par un ensemble de charges e^+ et e^- en mouvement l'une par rapport à l'autre. On montre que ces charges peuvent posséder une énergie de liaison négative si leur vitesse est voisine de celle de la lumière. On étudie ensuite l'interaction nucléon-nucléon en considérant celle-ci comme constituée essentiellement par l'énergie d'échange des électrons des deux nucléons. On montre que cette énergie correspond à une *attraction* pour toutes les interactions (n, p), (n, n), (p, p). (États $^1S_0$ et $^3S_1$). La liaison (n, p) dans l'état $^3S_1$ montre que l'énergie d'échange est plus grande que pour (n, n) et (p, p) ; on fait enfin l'hypothèse d'une liaison électrostatique de forme coulombienne pouvant également s'ajouter à l'énergie d'échange pour (n, p) ; on justifie cette hypothèse en retrouvant par ce moyen le moment angulaire nucléaire, le rayon, l'énergie de liaison et le moment électrique quadrupolaire du deutéron ainsi que l'énergie totale de liaison de la particule α.

I. **Modèle de nucléon.** — Nous considérons un nucléon constitué par un ensemble de charges β^+ et β^- en mouvement l'une par rapport à l'autre.

Nous ne ferons aucune hypothèse sur la disposition précise des charges l'une par rapport à l'autre. Cette disposition peut être, à l'image de l'atome, un noyau positif et des couches d'électrons négatifs en mouvement autour de ce noyau. Toutefois, pour que les paquets d'ondes correspondant à ces charges puissent être contenus à l'intérieur d'une sphère de rayon de l'ordre de $1{,}4 . 10^{-13}$ cm, il faut supposer qu'aucune charge n'est au repos, mais qu'elles sont *toutes* en mouvement à une vitesse voisine de celle de la lumière. Cela suggérerait une disposition possible en chaîne (*fig.* 1), l'ensemble de cette chaîne étant elle-même animée d'un mouvement de rotation autour d'un centre de symétrie.

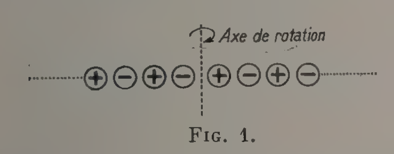


FIG. 1.

Quoi qu'il en soit, nous nous limiterons aux hypothèses essentielles suivantes :

1) Dans le neutron, l'ensemble du nucléon est électriquement neutre.

2) Dans le proton, le nucléon a perdu une charge e^- et est donc chargé positivement de $+ e$ [1].

Nous admettrons qu'une charge e^+ ou ^-e du nucléon est soumise à un potentiel de la forme $-\dfrac{Ze^2}{r}$ possédant une symétrie sphérique, c'est-à-dire que ψ ne dépend que de r. Nous rechercherons d'abord s'il est possible de trouver une valeur raisonnable de Z ($Z < 900$ par exemple) pour laquelle l'une quelconque de ces charges e^+ ou e^- serait liée d'une façon stable au nucléon.

En première approximation, nous nous contenterons d'utiliser l'approximation des relations de la mécanique relativiste.

L'énergie cinétique de la charge $e\pm$ est :

$$E_c = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - 1\right) \tag{1}$$

v = vitesse de l'électron, $\beta = \dfrac{v}{c}$, m_0 = masse au repos de l'électron.

L'énergie potentielle est :

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{2}$$

L'équilibre électrostatique de la charge s'écrit :

$$\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \tag{3}$$

et (1) s'écrit :

$$E_c = \frac{Ze^2}{r}\frac{c^2}{v^2} - m_0 c^2 \tag{4}$$

d'où l'énergie totale de liaison B :

$$B = \frac{Ze^2}{r}\left(\frac{c^2}{v^2} - 1\right) - m_0 c^2. \tag{5}$$

La relation de Bohr nous indique que le mouvement des charges $e^\pm$ ne peut avoir lieu que sur des orbites r telles que :

$$\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \times r = n\hbar \tag{6}$$

n étant un entier et $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$.

[1] Il est possible d'envisager, sur ce modèle, les différentes sortes de mesons comme des produits de la « fission » du nucléon. On voit alors que ces mésons auront des masses intermédiaires entre celles de l'électron et du neutron et pourront être soit neutres, soit comportant une charge $+ e$ ou $- e$.

La comparaison de (3) et (6) donne :

$$\frac{Ze^2}{v} = n\hbar \qquad (7)$$

et :

$$Z = \pm \frac{n^2 \hbar^2 c^2}{e^2 \sqrt{m_0^2 c^2 r^2 + n^2 \hbar^2}}. \qquad (8)$$

Si l'on a $r \leqslant 1{,}4.10^{-13}$ cm, on a :

$$\frac{n^2 \hbar^2}{m_0^2 c^2 r^2} > 10^6 \qquad (9)$$

quel que soit n. Nous aurons donc :

$$Z \# \pm n \frac{\hbar c}{e^2} = \pm \frac{n}{\alpha} \qquad (10)$$

α désignant la constante de structure fine :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}. \qquad (11)$$

En faisant $n = 1$, on aura donc :

$$Z \# \pm 137. \qquad (12)$$

On note alors que, dans un tel système, un potentiel sphérique :

$$E_p = -\frac{137\, e^2}{r} \qquad (13)$$

pourrait maintenir une charge $\pm\, e$ sur une orbite stable, *quelle que soit la distance* r *de la charge au centre du nucléon.*

Les relations (7) et (10) nous indiquent alors que la vitesse des charges $\pm\, e$ à l'intérieur du nucléon est :

$$v \# c \qquad (14)$$

condition qui était indispensable. La relation (5) de la charge nous montre que l'énergie totale de liaison est alors :

$$B \# - m_0 c^2. \qquad (15)$$

Cette énergie est négative, la charge $\pm\, e$ est liée au nucléon.

On notera, d'après (5), qu'une légère diminution de v (perturbation nucléon-nucléon par exemple) rend B positif et que la charge considérée est alors expulsée du nucléon.

II. **Interaction nucléon-nucléon.**

— Nous nous limiterons au cas de l'interaction de deux nucléons dans des états $^1S_0$ ou $^3S_1$. Compte tenu du principe d'exclusion de Pauli, les états $^1S_0$ (spins antiparallèles, moment orbital $l = 0$) pourront être réalisés pour les trois liaisons (n, n), (n, p) et (p, p), mais les états $^3S_1$ (spins parallèles, moment orbital $l = 0$) seront réservés aux liaisons (n, p) seulement.

Nous admettrons, compte tenu du modèle de nucléon proposé, que lorsque deux nucléons sont voisins l'un de l'autre (distances de l'ordre de 10^{-13} cm), il peut y avoir phénomène d'échange d'un électron périphérique entre chaque nucléon. Nous aurons donc une liaison analogue à la liaison homopolaire de la molecule H^2. Les propriétés de saturation de la liaison H-H vont s'appliquer également à la liaison nucléon-nucléon. Mais alors que pour H^2 l'énergie potentielle de liaison de l'électron d'échange est $-\frac{e^2}{r}$, elle va être ici $-\frac{ke^2}{r}(k > 1)$, ke désignant la charge *effective* agissant sur l'électron d'échange. Cette valeur de k dépend naturellement de la disposition des charges + et — à l'intérieur du nucléon, disposition sur laquelle nous n'avons fait aucune hypothèse précise. Il convient toutefois de noter que l'action du nucléon sur une charge incidente n'est pas forcément la même que l'action du nucléon sur une de ses charges constitutives. Il semble, comme nous le verrons plus loin, qu'une valeur correcte de k rendant compte des résultats expérimentaux puisse être :

$$k = 7. \qquad (16)$$

Désignons par a et b les deux nucléons, 1 et 2 les électrons d'échange se rapportant respectivement à ces nucléons a et b. L'électron du premier nucléon peut être représenté par la fonction d'onde à symétrie sphérique $\psi_a(1)$, celui du second par la fonction $\psi_b(2)$. Nous admettrons que, dans un état non perturbé, $\psi_a(1)$ peut se représenter sous la forme :

$$\psi_a(1) = e^{-\frac{r_{1a}}{a}} \qquad (17)$$

r_{1a} désignant la distance de l'électron au centre de son nucléon, a le rayon normal définissant la plus grande probabilité de présence de l'électron non perturbé.

Nous aurons, avec les mêmes définitions :

$$\psi_b(2) = e^{-\frac{r_{2a}}{a}} \qquad (17\ bis)$$

Désignons par H l'hamiltonien représentant le système des deux nucléons, ψ la fonction d'onde de ce système. L'énergie d'interaction des deux nucléons va alors être :

$$W = \frac{\int \overline{\psi} H \psi \, d\tau}{\int \overline{\psi} \psi \, d\tau} \qquad (18)$$

$d\tau$ désignant l'élément de volume, les intégrations étant étendues à tout l'espace.

Le problème consiste alors à déterminer approximativement la fonction d'onde ψ.

Nous considérerons ce problème dans le cas simplifié suivant :

1) Nous utiliserons les fonctions d'onde non perturbées $\psi_a(1)$ et $\psi_b(2)$ comme s'il n'existait pas de perturbation mutuelle.

2) Nous négligerons les effets relativistes.

Nous devons alors prendre pour ψ les combinaisons symétriques et antisymétriques suivantes :

$$\psi_+ = \psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1) \qquad (19)$$
$$\psi_- = \psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_a(2)\,\psi_b(1).$$

L'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{ke^2}{r_{a1}} - \frac{ke^2}{r_{b1}} - \frac{ke^2}{r_{a2}} - \frac{ke^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{ke^{2\prime}}{R_{ab}} \qquad (20)$$

R_{ab} désigne la distance des centres des deux nucléons. Le terme $\frac{e^2}{r_{12}}$ représente simplement la répulsion des deux électrons et ne comporte par conséquent pas le coefficient k. Le terme $\frac{ke^2}{R_{ab}}$ représente la répulsion des deux nucléons dépossédés de leur électron d'échange (nous avons conservé pour ce terme, en première approximation au moins, le même coefficient k).

En reportant (19) et (20) dans (18), on trouve deux valeurs pour W correspondants aux neutrons à spins antiparallèles W_S et à spins parallèles W_A (états symétriques et antisymétriques)

$$W_S = 2W_N + \frac{ke^2}{R_{ab}} + \frac{W_{11} + W_{12}}{1 + D^2}$$
$$W_A = 2W_N + \frac{ke^2}{R_{ab}} + \frac{W_{11} - W_{12}}{1 - D^2}. \qquad (21)$$

W_N désignant l'énergie totale du nucléon non perturbé, D étant le coefficient de normalisation de la fonction d'onde :

$$D = \frac{1}{\pi a^3}\int e^{(r_{a_1}+r_{b_1})/a}\, d\tau_1. \qquad (22)$$

et W_{11} représentant l'interaction coulombienne, W_{12} l'énergie d'échange :

$$W_{11} = e^2 \iint \psi_a^2(1)\,\psi_b^2(2)\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{k}{r_{a2}} - \frac{k}{r_{b1}}\right) d\tau_1\, d\tau_2$$

$$(23)$$

$$W_{12} = \frac{1}{2}e^2 \iint \psi_a(1)\,\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,\psi_b(2) \left\{\frac{2}{r_{12}} - \frac{k}{r_{a1}} - \frac{k}{r_{a2}} - \frac{k}{r_{b1}} - \frac{k}{r_{b2}}\right\} d\tau_1 d\tau_2.$$

Les intégrations donnent pour D et W_{11} :

$$D = \left(1 + \frac{R_{ab}}{a} + \frac{R_{ab}^2}{a^2}\right) e^{-\frac{R_{ab}}{a}} \qquad (24)$$

$$W_{11} = -\frac{ke^2}{R_{ab}} + \frac{ke^2}{a} e^{-\frac{2R_{ab}}{a}} \left\{\frac{a}{kR_{ab}} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4}\frac{R_{ab}}{a} - \frac{1}{6}\frac{R_{ab}^2}{a^2}\right\}. \qquad (25)$$

Pour l'intégration de W_{12}, nous utiliserons l'approximation obtenue par Sugiura (*Z. Physik*, 1927, **45**, 484) pour le problème analogue d'énergie d'échange de H^2.

On obtient :

$$W_{12} = -\frac{ke^2}{a} e^{-\frac{2R_{ab}}{a}} \left\{\frac{21}{8} + \frac{103}{20}\frac{R_{ab}}{a} + \frac{59}{15}\frac{R_{ab}^2}{a^2} + \frac{11}{15}\frac{R_{ab}^3}{a_3}\right\}$$
$$(26)$$
$$+ \frac{6e^2}{5R_{ab}}\left\{D^2\left(\gamma + \log\frac{R_{ab}}{a}\right) + D'E_i(-4R_{ab}) - 2DD'E_i\left(-\frac{2R_{ab}}{a}\right)\right.$$

où :

$$D' = \left(1 - \frac{R_{ab}}{a} + \frac{R_{ab}^2}{3a^2}\right) e^{\frac{R_{ab}}{a}}$$

γ est la constante d'Euler :

$$\gamma = 0{,}5772\ldots.$$

et $E_i(x)$ est l'intégrale logarithmique :

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^t}{t}\, dt \quad (x < 0). \qquad (27)$$

Nous avons reporté sur un graphique (*fig.* 5) les résultats des calculs obtenus pour W_A et W_S (ou plus exactement $(W_A - 2W_N)$ et $(W_S - 2W_N)$) en fonction de la distance R_{ab} des deux nucléons et avec, pour le paramètre k, la valeur $k = 7$.

On remarque immédiatement que pour des distances entre nucléons inférieures à $4a$ (a = rayon du nucléon), on a *des valeurs négatives correspondant à une action attractive nucléon-nucléon pour à la fois W_A et W_S.*

Examinons plus en détail et séparément chaque état.

1) W_S. — Spins antiparallèles. — Ce mode d'interaction correspondant à l'état $^1S_0$ du système s'applique à la fois aux trois liaisons (n, n), (n, p) et (p, p). L'état d'équilibre correspond à une distance entre nucléons de l'ordre de a et une énergie de liaison de l'ordre de 1 MeV.

Pour des distances nucléon-nucléon inférieures à $R_{ab} = a$, W_S devient rapidement positif, l'interaction se traduit par une force répulsive. Notons que les forces nucléaires attractives (n, n) et (p, p) sont égales.

2) W_A. — Spins parallèles. — Ce mode d'interaction s'applique seulement à la liaison (n, p) dans l'état triplet $^3S_1$. Contrairement à ce que l'on obtient pour la liaison H-H pour laquelle W_A est toujours positif (répulsion), on voit qu'ici W_A affecte une forme plus compliquée. On a d'abord une attraction jusqu'à R_{ab} # 2,3 a, l'énergie de liaison étant alors de l'ordre de 0,75 MeV. Puis on voit apparaître une barrière de potentiel présentant un maximum pour $R_{ab} = 2a$ (nucléons en contact) l'énergie potentielle répulsive étant de l'ordre

de 3,1 MeV. Pour des distances inférieures à $2a$, W_A tombe alors très rapidement pour atteindre un minimum de $-7,4$ MeV environ pour $R_{ab} = 1,8\,a$. Quand R_{ab} diminue encore, W_A varie en présentant deux autres minima ($R_{ab} = 1,2\,a$, $W_A = -9,8$ MeV et $R_{ab} = 0,75\,a$, $W_A = -14,4$ MeV) avant de remonter rapidement et devenir répulsif pour $R_{ab} < 0,5\,a$. Il ne faut probablement attribuer de signification physique qu'au premier maximum M ($R_{ab} = 2a$) et aux deux premiers minima m_1 ($R_{ab} = 2,3\,a$) et m_2 ($R_{ab} = 1,8\,a$) de la courbe $W_A = f(R_{ab})$. On voit que deux nucléons se trouvant dans des états correspondant à m_2 nécessitent une énergie totale de $7,4 + 3,1 = 10,5$ MeV pour leur séparation. Pour un ensemble de particules neutron-proton, l'énergie totale de liaison sera d'autre part de l'ordre d'environ 7,4 MeV par nucléon.

Caractère de saturation de ces liaisons. — Les différents modes d'interaction nucléon-nucléon que nous venons d'étudier sont saturés par une seule liaison pour tous les états ${}^1S_0$. Nous noterons que l'énergie de liaison est cependant relativement faible (# 1 MeV), donc les systèmes formés sont probablement instables.

Pour la liaison (n, p) dans l'état triplet ${}^3S_1$, la saturation a lieu avec deux liaisons. On peut en effet avoir l'assemblage (les flèches indiquant symboliquement les spins).

$$\overset{\uparrow}{ⓝ} \quad \overset{\uparrow}{ⓟ} \quad \underset{\downarrow}{ⓝ} \quad \text{ou} \quad \overset{\uparrow}{ⓝ} \quad \underset{\downarrow}{ⓟ} \quad \overset{\uparrow}{ⓟ}$$

Mais, comme nous venons de le remarquer, les liaisons à spins antiparallèles sont de nature instable. De plus, cela ne permet pas de rendre compte de l'assemblage très stable de quatre nucléons dans la particule α. Nous allons donc faire une hypothèse complémentaire concernant la liaison (n, p).

III. **Liaison** (n, p) **électrostatique.** — Le modèle que nous avons proposé pour le proton est celui d'un neutron qui aurait perdu un électron. Cela revient à faire jouer un rôle particulier à un positron dans la structure du proton. Nous admettrons que la charge $+e$ du proton n'est pas répartie uniformément dans le nucléon, mais localisée sous forme d'un positron *individuel*, c'est-à-dire que le proton se présenterait sous forme de l'association d'un neutron (ayant perdu un couple positron-électron) et d'un positron. En d'autres termes, cela veut dire que nous supposons que la probabilité de présence du positron n'est pas également répartie dans tout le volume du nucléon, mais est presque entièrement localisée dans un petit volume situé à une distance $r = a$ du centre du nucléon (²).

La grande stabilité de la particule α aussi bien que le moment magnétique négatif du neutron nous conduisent alors à admettre que le positron ainsi localisé dans le proton peut exercer sur un neutron une action électrostatique attractive de la forme $W = -\dfrac{ke^2}{r}$ *pour des distances* R_{ab} *entre nucléons de l'ordre des dimensions nucléaires.*

A une certaine distance de séparation (n, p), il y aurait désaccouplement des spins des particules en présence et la force attractive tomberait pratiquement à zéro. On a également représenté sur le graphique de la figure 5, le potentiel (n, p) qui peut se mettre sous la forme :

$$W = -\frac{ke^2}{R_{ab} - a} \quad \text{pour } R_{ab} < 4a \qquad W \# 0 \quad \text{pour } R_{ab} > 4a \tag{28}$$

en désignant toujours par a le rayon du nucléon. (On écrit $R_{ab} - a$) et non R_{ab} seulement puisque l'on admet que l'attraction a lieu, en fait, entre positron périphérique et neutron.) On prend pour a la valeur :

$$a = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

En choisissant encore pour le paramètre k la valeur $k = 7$, on voit que pour $R_{ab} = 2a$, on a l'énergie de liaison électrostatique (n, p) :

$$B_e = 7,2 \text{ MeV.}$$

Un modèle de particule α pourrait alors comporter au total quatre liaisons (spins des nucléons parallèles ou antiparallèles) dont deux seraient de nature électrostatique et deux autres énergie d'échange.

Fig. 2.

On a figuré schématiquement la particule α (*fig.* 2) en hachurant les protons et en indiquant symboliquement les spins de chacun des nucléons par des flèches. Les liaisons d'échange correspondent aux minima m_2 de l'énergie de liaison, et l'énergie de liaison totale de la particule α serait dans ce modèle :

$$B_\alpha = 2 \times 7,4 + 2 \times 7,2 = 29,2 \text{ MeV} \tag{28 bis}$$

ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale (28,1 MeV).

(²) On admet cependant que le spin propre d'ensemble du proton constitué par neutron + positron reste 1/2.

Nous allons vérifier sommairement cette possibilité d'un lien électrostatique proton-neutron en examinant avec cette hypothèse le deutéron.

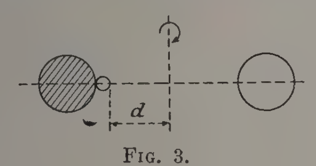


FIG. 3.

Cette particule « se casse » relativement facilement (stripping) ce qui laisse prévoir une liaison (n, p) relativement faible. On peut donc supposer une disposition selon laquelle les deux nucléons seraient séparés par une distance $2a + 2d$ (*fig.* 3). L'accouplement des spins permet de considérer le deutéron comme un système rigide tournant autour de son centre de gravité avec une vitesse angulaire ω et un moment d'inertie I tels que :

$$I\omega = n\hbar = \hbar \tag{29}$$

le moment angulaire total étant 1.

En première approximation, nous pouvons effectuer une étude de l'équilibre électrostatique de ce système au moyen de la mécanique classique. On a (avec μ = masse du nucléon) :

$$\mu\omega^2(d + a) = \frac{ke^2}{(2d + a)^2} \tag{30}$$

et :

$$I \# 2\mu(d + a)^2. \tag{31}$$

Les relations (29), (30, (31) fournissent, avec $k = 7$ et $a = 1{,}4.10^{-13}$ cm :

$$d = 0{,}525.10^{-13} \text{ cm}$$

soit une distance totale D entre nucléons de l'ordre de :

$$D = 3{,}85.10^{-13} \text{ cm}. \tag{32}$$

L'énergie potentielle est alors :

$$E_p = -\frac{ke^2}{2d + a} = -4{,}1 \text{ MeV}.$$

L'énergie cinétique du système est :

$$Ec = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{I} = 1{,}8 \text{ MeV}.$$

L'énergie de liaison du deutéron est donc :

$$B_d = E_c + E_p = -2{,}3 \text{ MeV}. \tag{33}$$

La valeur expérimentale est — 2,2 MeV.

Calculons enfin le moment quadrupolaire électrique ; il est donné par sa définition :

$$q = \frac{1}{Ze}\iiint (3z^2 - l^2)\,\delta\, d\tau \tag{34}$$

où δ est la densité de charge, l la distance au centre de rotation de l'élément de volume $d\tau$ et z la projection de l sur l'axe de spin de la particule.

On a ici $z = 0$, $l = d$, $Z = 1$, $\delta = e$, d'où :

$$q = -d^2 = -(0{,}525.10^{-13})^2$$
$$q = -0{,}275.10^{-26} \text{ cm}^2. \tag{35}$$

La valeur expérimentale mesurée par Rabi, Kellog et Ramsey est :

$$q_{\text{exp}} = +0{,}276.10^{-26} \text{ cm}^2.$$

La valeur calculée (35) correspond donc exactement à la valeur obtenue expérimentalement par Kellog, Rabi et Ramsey, mais avec une inversion de signe. En admettant que la coïncidence numérique ne soit pas fortuite (le seul paramètre arbitraire pour les résultats (28 *bis*), (32), (33) et (35) étant k) nous allons examiner plus en détail le problème du signe du moment quadrupolaire électrique.

On notera que, par rapport à l'axe de spin considéré du deutéron, le moment électrique resterait négatif même si l'on supposait une répartition uniforme de la charge $+e$ *sur la surface* du proton (on obtient dans ce cas : $q = -\left(d^2 + 2dr + \frac{r^2}{2}\right)$). Pour obtenir un moment positif, il faut supposer une répartition uniforme de la charge *à l'intérieur* d'un modèle de deutéron se présentant comme un ellipsoïde dont l'axe de spin serait le *grand* axe. Ce modèle paraît surprenant compte tenu du fait que l'on devrait s'attendre (si l'on veut attribuer un minimum de sens physique au modèle envisagé) a avoir pour axe de spin le *petit* axe de l'ellipsoïde.

On peut tenter d'échapper à cette difficulté par le moyen suivant.

Considérons les spins intrinsèques du proton et du neutron entrant dans la composition de deutéron. En présence d'un champ magnétique, les axes des spins de ces deux particules s'orientent dans le sens du champ. Si l'on se place dans un Univers spatio-temporel, on peut également admettre que l'axe de spin propre d'un nucléon est toujours orienté selon l'axe des temps de cet Univers. On peut alors schématiquement représenter notre modèle de deutéron comme ci-contre (*fig.* 4), les deux nucléons étant séparés par la distance $2d + 2a$; on a également figuré par des cercles orientés perpendiculaires à l'axe des temps les sens de rotation dans l'espace des deux nucléons. On comparera cette hypothèse avec l'étude faite par L. Biendenharm (*Phys. Rev.*, 1951, **82,** 100) qui montre que l'équation de Dirac conduit à la conclusion que la charge d'un électron change de signe quand on inverse l'axe des temps.

Notons bien que, dire que l'axe de spin d'une particule est orienté suivant l'axe des temps implique que la particule est quadridimensionnelle,

donc que sa masse totale est répartie sur un certain intervalle de temps ; ou, ce qui revient au même, qu'à un instant donné, sa masse se trouve répartie à l'intérieur d'un certain volume autour d'un point donné, ce volume pouvant excéder celui que l'on pourrait définir par les caractéristiques géométriques spatiales de la particule. Ce point de vue semble pouvoir se concilier avec celui de la mécanique ondulatoire [3].

Nous sommes alors en droit de nous poser la question suivante : Quels sont les effets de ce mouvement de spin autour de l'axe des temps au point de vue du moment quadrupolaire électrique de la particule ? (et de son moment dipolaire magnétique). Ces effets ne vont-ils pas conduire à modifier le calcul du moment quadrupolaire électrique d'un ensemble de particules ?

Dans l'affirmative, la disposition par rapport à l'axe de spin des charges *dans l'espace* ne suffirait pas pour fournir le moment quadrupolaire puisqu'il faudrait en même temps tenir compte de la disposition et du mouvement de ces charges *dans le temps*.

En effet le mouvement autour d'un axe des temps a pour conséquence un mouvement dans l'espace (de même que tout mouvement dans l'espace à vitesse finie correspond à un mouvement dans le

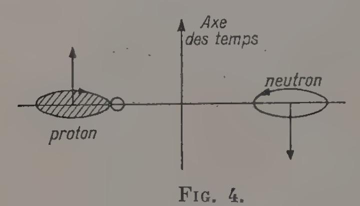


FIG. 4.

temps). On constate (*fig.* 4) que, pour chaque particule, le mouvement de rotation dans le temps s'effectue autour d'un axe parallèle à l'axe des temps *et passant par le centre de symétrie spatial de chacune des particules*. On peut alors conduire nos hypothèses plus avant et admettre que pour tenir compte du mouvement dans l'espace correspondant au mouvement dans le temps on pourra considérer que le mouvement spatial s'effectue, pour un ensemble de particules, autour d'un axe (si il existe) joignant les centres des différentes particules constituantes.

Dans le modèle que nous avons proposé pour le deutéron, cet axe existe, c'est l'axe longitudinal de l'ensemble. On conduira donc ici le calcul du moment quadrupolaire électrique en supposant que le mouvement de spin a lieu *simultanément* (ce qui ne constitue qu'un artifice de calcul sans correspondance physique directe) autour de deux axes de spin dissociés dans le modèle spatial, mais qui seraient confondus dans un modèle spatio-temporel : ces deux axes sont l'axe longitudinal et l'axe transversal, ce dernier étant le seul que nous avions considéré précédemment pour le calcul de q. Nous écrirons donc :

$$q = q_e + q_t$$

q_e et q_t désignant respectivement les composantes d'espace et de temps du moment électrique quadrupolaire. On a (relation (35)) :

$$q_e = -d^2$$

et l'on voit en appliquant la relation (34) dans laquelle on fait $z = l = a$, que :

$$q_t = +2d^2$$

d'où :

$$q = +d^2 = 0{,}275.10^{-26}\ \text{cm}^2.$$

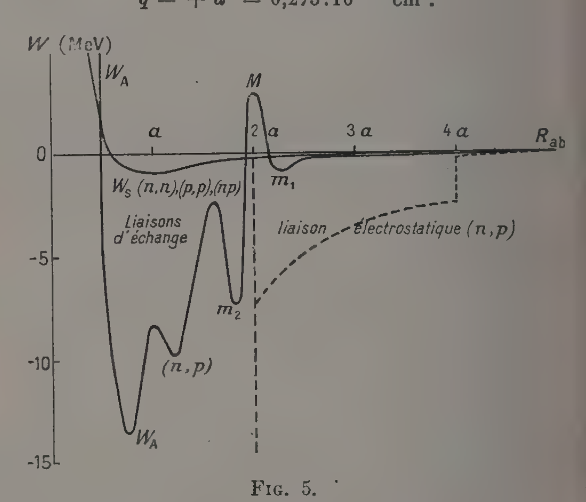


FIG. 5.

L'hypothèse de la liaison électrostatique peut donc rendre compte de l'existence et de l'énergie de liaison de la particule α. Appliquée au cas du deutéron et en choisissant le moment angulaire expérimental 1, on vérifie que les deux particules constitutives sont écartées l'une de l'autre (d'où le stripping), on retrouve le rayon du deutéron, son énergie de liaison, et (avec l'hypothèse supplémentaire que le spin intrinsèque d'une particule élémentaire correspond a une rotation autour de l'axe des temps) le moment quadrupolaire électrique de cette particule.

Manuscrit reçu le 27 février 1956.

(3) On peut montrer que, pour tenir compte à la fois de l'aspect quadridimensionnel et du mouvement de spin de la particule, on sera conduit à décomposer la masse totale de cette particule en 4 composantes d'un spineur. (Voir, dans ce numéro, p. 896.)

BIBLIOGRAPHIE

HEITLER et LONDON, *Z. Physik*, 1927, **44**, 455.
SUGIURA, *Z. Physik*, 1927, **45**, 484.
ROSEN, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2099.
RABI, KELLOG et RAMSEY, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 677.
BIEDENHARM (L.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 100.

SUR LA SIGNIFICATION PHYSIQUE DE L'ÉQUATION RELATIVISTE DE DIRAC POUR L'ÉLECTRON

Par J. CHARON,
Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.

Sommaire. — L'équation relativiste de Dirac pour l'électron peut être considérée comme la description d'une « singularité » d'un champ relativiste d'Univers. On montre dans cette note que l'on peut retrouver cette équation à l'aide d'un modèle d'Univers particulièrement simple en assimilant l'électron à un seul point de cet Univers. On tire des résultats obtenus une interprétation de la fonction d'onde ψ de la mécanique ondulatoire.

On considère un Univers U pentadimensionnel affine défini de la manière suivante :

I) Structure géométrique de U. — On peut rapporter cet Univers U à 5 axes rectilignes et orthogonaux x_α ($\alpha = 1$ à 5) passant par un centre de symétrie O ; 4 des axes x_1, x_2, x_3, x_4 définissent des directions réelles ayant pour module de leur vecteur de base 1, l'axe x_5 définit une direction imaginaire dont le module du vecteur de base est : $j = \sqrt{-1}$.

L'Univers tridimensionnel perçu par les sens *à un instant donné* (et que nous appellerons Univers instantané U_i) est constitué par l'intersection de l'Univers U par un « hyperplan » parallèle aux axes x_1, x_2, x_3, x_4, donc perpendiculaire à l'axe x_5. Cet Univers U_i est donc entièrement réel.

La coordonnée x_5 de cet hyperplan d'intersection servant à définir U_i est une fonction du temps t :

$$x_5 = jkt, \qquad (1)$$

k désignant une constante.

Nous poserons :

$$k = c \sin \varphi \qquad (2)$$

c désignant la vitesse de la lumière et φ l'angle (OT, Ox_5), T étant un point quelconque de U_i.

On peut visualiser cet Univers en le considérant comme une « surface » plongée dans un « volume » (*fig.* 1). U est la surface d'une sphère de centre O,

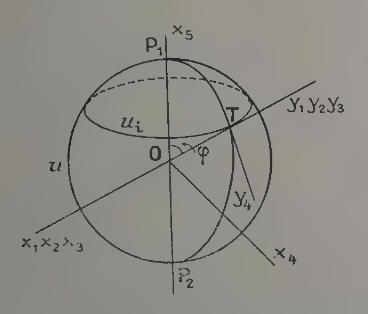


Fig. 1.

U_i est un parallèle de cette sphère dont le plan est perpendiculaire à l'axe x_5. Ce parallèle se déplace au cours du temps sur la sphère, de telle sorte qu'un point quelconque T de U_i décrit un méridien de la sphère à une vitesse c.

On note que ce modèle crée une « polarité » de l'Univers par rapport aux deux points P_1 et P_2 définis par :

$$\varphi = 0 \quad \text{et} \quad \varphi = \pi. \qquad (3)$$

En désignant par $\mu_{\alpha\beta}$ le tenseur 2 fois covariant :

$$\boxed{\mu_{\alpha\beta}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (4)$$

les vecteurs de base e_α d'un tel Univers seront définis par :

$$\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}_\beta = \mu_{\alpha\beta} \quad (5) \qquad \alpha, \beta = (1 \ldots 5)$$

L'élément de longueur ds^2 sera :

$$ds^2 = \mu_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (6)$$

et si ρ désigne le « rayon » de U, l'équation de cet Univers rapporté aux axes x_α s'écrira :

$$\rho^2 = (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2 - (x^5)^2. \qquad (7)$$

Un changement de système de coordonnées va nous servir à rapporter U à un nouveau système d'axes y^i. Pour une matrice de transformation quelconque, on obtiendra un nouveau tenseur fondamental de l'espace affine rapporté aux axes y^i, soit g_{ij} ce tenseur. Nous aurons :

$$g_{ij} = \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial x^\alpha}{\partial y^i} \frac{\partial x^\beta}{\partial y^j} \quad (8) \qquad \alpha, \beta, j = 1 \ldots 5$$

Nous allons choisir la matrice de transformation de façon à fixer le système y^i par rapport à un observateur situé en T dans l'Univers instantané U_i. Nous considérerons pour cela l'espace pseudo-euclidien tangent à U au point T. Le centre T de y^i se déplace donc sur U avec T. Nous choisirons pour y^i un système d'axes rectilignes

orthogonaux, et le tenseur fondamental g_{ij} caractérisant ce système aura alors la forme :

$$\boxed{g_{ij}} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \qquad (9)$$

α, β, γ, δ et ε étant des coefficients que nous allons chercher à déterminer.

II) **Structure physique de U.** — *La structure physique d'un point quelconque A de l'Univers peut être entièrement décrite pour une fonction du point* $\mathcal{U}_k(y^i)$ ($k = 1, 2, 3, 4, i = 1, 2, 3, 4, 5$) *que nous allons définir et que nous appellerons densité d'action au point A.* (*Nous verrons que* $\mathcal{U}_k(y^i)$ *est un spineur à 4 composantes.*)

L'expérience montre que l'action se présente comme une grandeur quantifiée multiple de la constante h. Si l'on admet que l'Univers physique est constitué par un champ unique dont l'hétérogénéité apparente est due à différents aspects ou singularités, nous sommes conduits à penser que un point quelconque de l'espace-temps est formé d'*un seul* quantum d'action h. Mais il nous faut également attribuer à ce quantum h un certain volume affine d'espace-temps dv. La structure spatio-temporelle de ce quantum doit pouvoir se représenter par une équation de la forme :

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 \qquad (10)$$

dans un système d'axes rectilignes orthogonaux centrés sur le quantum h.

Nous appellerons dans la suite « point A d'espace-temps » le volume affine centré sur A occupé par un seul quantum d'action h.

Nous admettrons que les différents aspects physiques de l'espace-temps proviennent des modifications du volume dv occupé par le quantum h, ce qui crée corrélativement une déformation de la structure géométrique de cet espace-temps. Nous poserons alors comme *invariant d'Univers* (1) :

$$\mathcal{U}\, dv = \hbar\, dv_0 = \text{constante}\ \hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad (11)$$

en désignant par dv_0 la mesure de l'unité de volume affine dv ; la fonction :

$$\mathcal{U}(y^i) = \frac{\hbar\, dv_0}{dv(y^i)} \qquad (12)$$

apparaît alors comme une *densité d'action* variable d'un point à un autre de l'Univers. Notons que $\mathcal{U}(y^i)$ est une fonction réelle et $dv(y^i)$ une imaginaire pure. $\mathcal{U}$ est nul pour l'espace vide.

(1) Nous montrerons (dans une note ultérieure) que cet invariant ne constitue pas en fait, une hypothèse, mais peut être déduit très simplement de la *double* nature corpusculaire et ondulatoire de la matière.

III) **Relation entre les** g_{ij} **et** $\mathcal{U}(y^i)$. — Le volume $dv(y^i)$ varie comme l'inverse du jacobien J caractérisant la transformation de la structure géométrique de l'espace-temps au point A.

On a :

$$J = \left|\frac{\partial y^i}{\partial y'^j}\right| (i, j = 1 \text{ à } 5) \qquad (13)$$

et

$$dv'(y^i) = \frac{1}{J}\, dv(y^i).$$

L'invariant $\mathcal{U}dv$ s'écrit donc :

$$\mathcal{U}(y^i)\, dv(y^i) = K\frac{\mathcal{U}(y^i)}{J} = \hbar\, dv_0 \qquad (14)$$

K désignant une constante (réelle).

Mais la matrice des g_{ij} est telle que :

$$\det \boxed{g_{ij}} = J^2 = -\frac{K^2\mathcal{U}^2(y^i)}{\hbar^2\, dv_0^2}. \qquad (15)$$

La matrice des g_{ij} pouvant être définie à un facteur multiplicateur près, nous ferons :

$$K^2 = -\, dv_0^2 \qquad (16)$$

(le signe — provenant du fait que dv_0 est une imaginaire pure).

D'où :

$$\text{dét.} \boxed{g_{ij}} = -\frac{\mathcal{U}^2(y^i)}{\hbar^2}. \qquad (15\ bis)$$

Nous choisirons alors la matrice diagonale (9) le plus simplement possible en tenant compte de (15 *bis*) :

$$\boxed{g_{ij}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\mathcal{U}^2}{\hbar^2} \end{bmatrix} \qquad (17)$$

g_{ij} se réduit à l'espace-temps de Minkowski pour $\mathcal{U} = 0$ (espace vide).

IV) **Relation pour** $\mathcal{U}$. — Les phénomènes physiques qui se déroulent en A dépendent de la distribution de la fonction $\mathcal{U}(y^i)$ au point A et autour de ce point. Nous aurons donc à faire intervenir, pour établir les lois au point A, les dérivés covariantes de $\mathcal{U}(y^i)$ ou, en coordonnées rectilignes, et en se limitant à l'espace pseudo-euclidien tangent, les $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^i}$.

Or, l'expression : $\vec{p}_i = \frac{\overrightarrow{\partial \mathcal{U}}}{\partial y^i}$ (18) désigne la composante d'impulsion selon l'axe y^i ; le fluide d'espace-temps défini par la fonction du point $\mathcal{U}(y^i)$ doit être considéré comme un fluide *rigide*, donc en équilibre. L'impulsion résultante en un point A quelconque de l'Univers doit alors être nulle.

Cette condition s'exprime par :

$$\Sigma \vec{p_i} = 0 \qquad (18\ bis)$$

ou, avec (18)

$$\overrightarrow{\text{Grad}\ \mathcal{U}} = 0$$

Soit, en considérant la norme du gradiant qui doit être nulle en tout point :

$$g^{ij} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^i} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^j} = 0$$

les g^{ij} étant ici les composantes *contravariantes* du tenseur fondamental (17).

$$\boxed{g^{ij}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{\mathcal{U}^2} \end{bmatrix} \qquad (19)$$

(18) s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^3}\right)^2 - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^4}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mathcal{U}^2}\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^5}\right)^2 = 0. \qquad (20)$$

Pour reprendre les notations plus classiques, nous poserons :

$$y^1 = x \quad y^2 = y \quad y^3 = z \quad y^4 = ct \quad y^5 = y^5.$$

Nous introduirons d'autre part, les fonctions suivantes de $\mathcal{U}$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^1} &= \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} = p_x \\ \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^2} &= \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y} = p_y \\ \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^3} &= \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial z} = p_z \end{aligned}\right\} \text{impulsions dans l'espace} \qquad (21)$$

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^4} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} = \frac{W}{c} \text{ impulsion dans le temps.}$$

et

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^5} = p_5. \qquad (22)$$

Compte tenu de la définition de y^5, $\dfrac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^5}$ exprime au point A une impulsion « hors d'Univers ». Nous poserons :

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^5} = \mu c \qquad (23)$$

μ étant un facteur homogène à une masse qui désignera la masse du point d'Univers A.

Désignons par μ_0 la masse constante d'un quantum d'action occupant le volume affine unité dv_0.

Compte tenu de (11), nous pouvons écrire la relation de proportionnalité :

$$\mu \frac{dv}{dv_0} = \mu_0 = \text{ct}^e. \qquad (24)$$

Finalement, avec (23) et (24), (22) s'écrit :

$$p_5 = \frac{\mu_0}{\hbar} c\, \mathcal{U}(y^i) \qquad (25)$$

et l'expression (20) devient :

$$\frac{W^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 - \mu_0^2 c^2 = 0. \qquad (26)$$

V) **Transformation de (26) en une relation linéaire.** — L'expression (26) présente une analogie de forme avec l'expression de Dirac pour l'électron, mais ici *les p_i ne sont pas des opérateurs* (et μ_0 est naturellement différent de la masse de l'électron).

Nous pouvons transformer l'expression quadratique (26) en un produit de 2 relations linéaires à coefficients matriciels :

$$\frac{W^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 - \mu_0^2 c^2$$
$$= \left(\frac{W}{c} + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \alpha_\mu \mu_0 c\right)$$
$$\left(\frac{W}{c} - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \alpha_\mu \mu_0 c\right) = 0. \qquad (27)$$

Les α désignent ici des matrices carrées et les p sont devenus des matrices colonnes. Cela va imposer de ne plus considérer $\mathcal{U}$ comme une grandeur scalaire, mais comme un spineur.

D'autre part, on voit que l'on introduit de cette façon la possibilité d'existence d'énergie *à la fois* positive et négative ([2]).

Au point de vue de la forme, on retrouve le même problème que pour l'électron relativiste de Dirac. Nous admettrons donc que l'on peut se limiter pour les $\mathcal{U}_k$ à 4 composantes, les α étant alors des matrices du quatrième ordre. La relation (27) impose alors pour les α :

$$\boxed{\alpha} = \boxed{\alpha}' \qquad (28)$$

c'est-à-dire une matrice symétrique si celle-ci est à éléments réels et

$$\boxed{\alpha} = \boxed{\alpha}^+ \qquad (29)$$

([2]) On notera toutefois que, compte tenu de la définition de l'énergie W (relation 21), il est également possible de considérer qu'un point d'Univers possède une énergie toujours positive, mais que le quantum h qui représente ce point a une *composante* négative selon l'axe des temps. Cette interprétation convient mieux au modèle d'Univers proposé ici qui, comme nous l'avons vu, possède une polarité (pôles P_1 et P_2, figure 1) par rapport au temps. On pourrait donc admettre l'existence possible de deux quanta symétriques $+h$ et $-h$, ceux-ci se différenciant par le signe de leur composante dans le temps. (Cf. L. Biedenharm : A note on time reversal and the Dirac equation, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 100.)

c'est-à-dire une matrice hermitique si elle est à éléments imaginaires. Ces conditions étant réalisées (27) s'écrit :

$$\frac{W^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 - \mu_0^2 c^2 = \frac{W^2}{c^2} - \sum_{1,2,3,4} \alpha_i^2 p_i^2 + (\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i) p_i p_j \quad (30)$$

(en posant $p_4 = \mu_0 c$ en remplaçant les indices x, y, z par 1, 2, 3) le signe $\sum_{1,2,3,4}$ indiquant les permutations circulaires sur les indices 1, 2, 3, 4.

Les $\boxed{\alpha}$ doivent donc être tels que :

$$\begin{cases} \alpha_i^2 = 1 & (i, j = 1,2\ 3,\ 4), \\ \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0 & \text{pour } i \neq j \end{cases}$$

soit encore :

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\,\delta_{ij} \quad (31)$$

(δ = symbole de Kronecker).

On retrouve les mêmes conditions que pour l'équation de Dirac. Les matrices α ne sont pas déterminées d'une façon univoque par 28, 29 et 31, mais Dirac à démontré que pour tout choix des α compatible avec 28, 29, 31, les $\mathcal{U}_k$ obtenus restent liés linéairement entre eux par des relations invariantes. Nous prendrons donc pour les α les matrices choisies habituellement pour l'électron relativiste de Dirac :

$$\alpha_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & j \\ 0 & 0 & -j & 0 \\ 0 & j & 0 & 0 \\ -j & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (32)$$

$$\alpha_z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha_\mu = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

L'équation :

$$\pm \frac{W}{c} + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \alpha_\mu \mu_0 c = 0 \quad (33)$$

nous fournit alors la relation entre la densité d'action $\mathcal{U}$ et les impulsions correspondantes en un point A de l'espace-temps.

Compte tenu des résultats déduits par Dirac de la relation (33) nous voyons donc que l'on doit attribuer à un point *quelconque* A de *l'espace-temps les propriétés obtenues pour l'électron de Dirac, à savoir un spin, un moment magnétique et un moment électrique.* Ces caractéristiques apparaissent donc, dans nos hypothèses, comme des propriétés générales de tout l'espace-temps et non pas seulement de la matière. Notons que (11) et (24) nous conduisent à considérer la masse μ d'un point d'espace-temps (ou le volume affine dv) comme se décomposant également en 4 composantes. Nous avons cependant pour les $\mathcal{U}$ et les μ les 2 relations simples suivantes (imposées par les conditions physiques) :

$$\sum_k \mu_k = \mu \qquad \sum_k \mathcal{U}_k = \mathcal{U} \qquad k = 1, 2, 3, 4. \quad (^3)$$

VI) **Distribution des vitesses dans le fluide d'action.** — On peut considérer le champ $\mathcal{U}$ comme constitué par un ensemble de quanta d'action ; ces quanta sont caractérisés par leur masse μ et leur vitesse d'Univers V, ces quantités se définissant elles-mêmes à partir des impulsions (relations (21), (22), (23) :

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^i} = \mu V_i = \frac{\mu_0\, dv_0}{dv} V_i = \frac{\mu_0}{\hbar} \mathcal{U}\, V_i \quad (34)$$

soit encore :

$$V_i = \frac{\hbar}{\mu_0} \frac{1}{\mathcal{U}} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y^i} \qquad i = 1,2,\ 3,\ 4,\ 5$$

$$\overrightarrow{V} = \overrightarrow{\text{Grad}} \left[\frac{\hbar}{\mu_0} \mathrm{L_n}(C\,\mathcal{U})\right] \quad (35)$$

C désignant une constante.

La distribution des vitesses dans le fluide d'action s'effectue donc en fonction d'un potentiel des vitesses Φ :

$$\Phi = \frac{\hbar}{\mu_0} L_n(C\,\mathcal{U}). \quad (36)$$

Le mouvement de ce fluide est donc irrotationnel et ce fluide sera le siège de « tourbillons ».

VII) **Relation entre ψ et $\mathcal{U}$.** — Il est intéressant de rechercher la relation (si elle existe) entre la densité d'action $\mathcal{U}$ et la fonction ψ utilisée en mécanique ondulatoire.

Si l'on considère une masse m, $\psi\overline{\psi}$ doit représenter la probabilité de présence de m en tout point de l'espace-temps. Si μ désigne la masse d'un point d'espace-temps, nous aurons donc :

$$\psi\overline{\psi} = \frac{\mu}{m} = \frac{\mu_0\, \mathcal{U}}{\hbar\, m}. \quad (37)$$

Si la fonction ψ est normée, il sera indispensable

(3) Le fait que nous soyons obligés de nous servir des composantes de spineur des fonctions $\mathcal{U}$ et μ correspond, en définitive, au fait que notre expérience physique ne nous permet d'accéder directement qu'aux composantes tridimensionnelles de $\mathcal{U}$ et μ (à savoir énergie pour $\mathcal{U}$, et la masse au repos fonction du paramètre vitesse pour μ). Il paraît donc impossible de vouloir construire une théorie générale du champ d'Univers à partir des seules données observables, le tout ne pouvant être fait d'une fraction des parties. (Cf. Albert Einstein : « Une théorie peut être prouvée par l'expérience, mais il n'y a pas de chemin qui mène de l'expérience à la création d'une théorie. »)

de lier également la fonction $\mathcal{U}$ à m par la relation :

$$\int \mu \, d\tau = \int \frac{\mu_0 \mathcal{U}}{\hbar} d\tau = m \qquad (38)$$

l'intégration étant étendue à tout l'espace.

D'autre part, quand on veut rechercher la signification physique de la quantité $\psi \bar{\psi}$ en mécanique ondulatoire, on est amené à considérer un fluide fictif en mouvement tel que la quantité de mouvement possédée par la masse μ de ce fluide se déplaçant à vitesse v est :

$$\vec{p} = \mu \vec{v} = \frac{1}{\psi \bar{\psi}} \frac{h}{4\pi j} \left(\psi \, \overrightarrow{\text{grad}} \, \bar{\psi} - \bar{\psi} \, \overrightarrow{\text{grad}} \, \psi \right)$$

$$= \hbar \, \overrightarrow{\text{grad}} \, \theta \qquad (39)$$

θ désignant l'argument de ψ dans l'expression :

$$\psi = a e^{j\theta}. \qquad (40)$$

Or, nous avons défini nos impulsions d'espace-temps par (21), (22), (23) :

$$\vec{p_i} = \overrightarrow{\text{Grad}} \, \mathcal{U}. \qquad (41)$$

Si nous identifions les impulsions ainsi définies par (39) et (41), nous aurons :

$$\theta = \frac{\mathcal{U}}{\hbar} \qquad (42)$$

et, en tenant compte de (37) :

$$\boxed{\psi = \sqrt{\frac{\mu_0 \mathcal{U}}{m\hbar}} \, e^{j\frac{\mathcal{U}}{\hbar}}.} \qquad (43)$$

Soit μ la masse du point d'Univers. (Masse d'un seul quantum d'action au point considéré) (43) peut s'écrire :

$$\psi = \sqrt{\frac{\mu}{m}} \, e^{j\frac{\mathcal{U}}{\hbar}}.$$

Si on attribue à l'électron les propriétés d'un seul point d'Univers, nous pourrons décrire la structure de cet électron en posant :

$$\mu = m, \quad \text{d'où} \qquad (44)$$

$$\mathcal{U} = -j\hbar L_n \psi \qquad \text{et}$$

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial y_i} = -\frac{j\hbar}{\psi} \frac{\partial \psi}{y^i} \quad (i = 1 \text{ à } 5) \qquad (44 \ bis)$$

Si on définit les opérateurs :

$$p'_i = j\hbar \frac{\partial}{\partial y^i} \qquad (45)$$

de la fonction ψ, on voit que (33) s'écrit : $\left(\text{avec } W' = -j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)$

$$\left\{ \pm \frac{W'}{c} + \alpha_x p'_x + \alpha_y p'_y + \alpha_y p'_z + \alpha_\mu \mu_0 c \right\} \psi = 0. \qquad (46)$$

Dans cette expression, μ_0 dépend du choix fait pour l'unité de volume affine dv_0. La seule restriction au choix de dv_0 est que cette quantité doit correspondre au volume affine *d'un seul* quantum d'action, c'est-à-dire d'un seul point d'Univers. Comme nous avons assimilé l'électron à un seul point d'Univers, nous pouvons donc choisir dv_0 de façon que :

$$\mu_0 = m \qquad (47)$$

et l'expression (46) représente alors rigoureusement l'équation relativiste de Dirac pour l'électron, en l'absence de champ extérieur.

Comme ψ est défini à une constante multiplicative près, l'approximation (44) signifie (voir

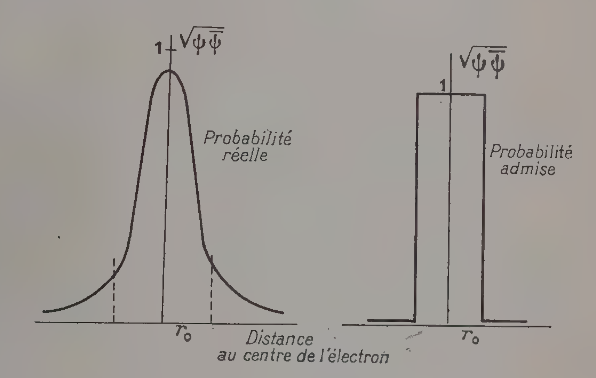


FIG. 2.

fig. 2) que l'on suppose sensiblement constante la racine carrée de la probabilité de présence $\sqrt{\psi \bar{\psi}}$ jusqu'à une distance r_0 du centre de l'électron et que $\psi \bar{\psi}$ est nul au delà de r_0. (Cela revient à attribuer à l'électron une forme géométrique définie.) On ne tient alors compte pour ψ que de la variation du terme exponentiel.

***

En résumé, une fonction telle que $\mathcal{U}$ semble pouvoir se distinguer de la fonction ψ par les critères suivants :

1) $\mathcal{U}$ est une fonction à coefficients réels et susceptible d'une interprétation physique sans que l'on soit obligé, comme pour ψ, de prendre le carré $\psi \bar{\psi}$, négligeant ainsi une partie de la fonction.

2) $\mathcal{U}$ est une fonction du point d'Univers et n'introduit aucune différence entre les coordonnées d'espace et celle de temps. En ce sens, $\mathcal{U}$ est susceptible d'un traitement relativiste. D'autre part, compte tenu de la définition que nous avons donnée du « point d'Univers » (volume affine contenant l'action h), $\mathcal{U}$ entre également dans le cadre de la théorie quantique.

3) En donnant une interprétation de la masse

(comme coefficient d'impulsion « hors d'Univers ») on fournit avec $\mathcal{U}$ une signification physique à la 5e dimension.

4) En rattachant la fonction ($\mathcal{U}y^i$) à la fonction $dv(y^i)$ par un invariant d'Univers, on identifie la description physique de l'Univers avec sa description géométrique.

5) Enfin, dans la mesure où l'on définit une fonction vitesse d'Univers $V(y^i)$ dérivant d'un potentiel Φ, on peut espérer retrouver l'équation des particules élémentaires à partir de $\mathcal{U}$ en considérant ces particules comme des tourbillons d'un fluide en mouvement irrotationnel.

Manuscrit reçu le 27 février 1956.

BIBLIOGRAPHIE

Dirac (P. A. M.), The Quantum Theory of the Electron. *Proc. Roy. Soc.*, 1928, A **117**, 610.

Biedenharm (L.), A note on time reversal and the Dirac equation. *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 100.

REVUE DES LIVRES

Vasicek (Antonin), **Optique des lames minces** (Optika tenkych verstev). (1 vol., 20 × 15 cm, 354 pages, Académie Tchécoslovaque des Sciences, Prague, 1956, 16,5 kcs.)

Le Pr Vasicek, excellent spécialiste, a résumé dans cet ouvrage, d'une manière très claire et très accessible, l'ensemble des connaissances actuelles sur les propriétés optiques des lames minces solides.

Après une courte introduction l'auteur examine tout d'abord la réflexion et la réfraction de la lumière sur la surface de séparation de deux milieux transparents. Après avoir établi les formules de Fresnel et donné l'expression de l'intensité lumineuse réfléchie et de l'intensité transmise il étudie ce qui se passe lorsqu'on dépose une couche mince, d'abord homogène puis non homogène sur cette surface de séparation. Le chapitre suivant est consacré à la réflexion et à la réfraction sur deux ou plusieurs couches minces déposées sur la surface de séparation de deux milieux transparents. Il traite en particulier des différentes méthodes théoriques d'étude des propriétés des couches multiples, y compris la méthode utilisant les matrices. Les propriétés optiques des couches minces transparentes déposées sur métal et des couches minces métalliques, dans le cas de l'incidence normale et dans celui de l'incidence oblique, font ensuite l'objet d'une cinquantaine de pages. Les applications à la construction de filtres interférentiels par réflexion et par transmission et de polariseurs sont passées en revue. Enfin, un dernier chapitre assez original est consacré à l'influence des lames minces sur la polarisation de la lumière dans le cas de la réflexion totale sur la surface de séparation de la lame mince et de l'air et de la réflexion totale sur la surface de séparation du verre support et de la lame mince, ce qui conduit tout naturellement l'auteur à donner la théorie des filtres à réflexion totale frustrée. Une courte bibliographie termine ce livre qui constitue une excellente monographie et sera très utile à tous ceux qu'intéressent les couches minces.

P. Rouard.

Grivet (P.), **Optique électronique. I. Lentilles électroniques.** (1 vol. broché, 15,5 × 24 cm, 184 p., Bordas, Paris, 1955.)

Il s'agit d'une étude théorique et pratique d'ensemble des lentilles électroniques, constituées les unes par des champs électriques, fortement variables, les autres par des champs magnétiques. L'on étudie les trajectoires et l'on calcule les aberrations, comme pour un traité d'optique géométrique. Il ne s'agit pas de mécanique ondulatoire. La théorie est claire et sans complication. Contenu : cartes des potentiels et des champs, propriétés optiques, défauts des lentilles électriques et magnétiques, analogies et différences avec les lentilles de verre, quelques modèles particuliers de lentilles ; lentilles à focalisation forte pour particules de hautes énergies.

J. Winter.

Heavens (O. S.), **Propriétés optiques des couches minces solides. (Optical properties of thin solid films.)** 1 vol., 22 × 15 cm, Butterworths Scientific publication Londres, 1955.

Les couches minces solides ont suscité de nombreux travaux et ont vu le champ de leurs applications s'étendre considérablement dans les vingt dernières années. Elles ont récemment fait l'objet de solides monographies auxquelles vient s'ajouter le volume actuel, dû à la plume d'un spécialiste parfaitement au courant des toutes dernières recherches auxquelles il y a lui même participé.

Après une courte introduction les deux premiers chapitres passent en revue les différentes méthodes utilisées pour la production des couches minces et les principaux résultats concernant leur structure.

Une cinquantaine de pages sont ensuite consacrées à une étude théorique très soignée des couches minces du point de vue optique. L'auteur étudie successivement la réflexion et la transmission de la lumière à la surface d'un milieu transparent, la réflexion à la surface d'un milieu absorbant, la réflexion et la transmission de la lumière par une couche mince unique et l'extension à un système de couches multiples, la notion d'impédance optique, l'emploi de la méthode matricielle pour le calcul des facteurs de réflexion et de transmission, les méthodes graphiques, les changements de phase à la réflexion et à la transmission.

Un exposé critique des différentes méthodes mécaniques, électriques, optiques, permettant de déterminer l'épaisseur et des méthodes permettant de déterminer les constantes optiques des couches fait l'objet du chapitre 5.

Le chapitre suivant passe en revue les résultats des mesures optiques : facteurs de réflexion et de transmission des couches simples, changement de phase à la réflexion et à la transmission, constantes optiques, absorption, inhomogénéité optique.

Le livre se termine par un exposé sur les applications optiques des couches minces pour la réalisation de surfaces anti-reflets ou hautement réfléchissantes, de filtres interférentiels, de polariseurs, etc...

L'ensemble, très facile à lire, constitue un excellent exposé d'une question dont l'importance ne cesse de croître.

P. Rouard.

PRESSION DE RADIATION SONORE D'APRÈS LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ (1)

Par M. V. GAVREAU,
Centre de Recherches S. I. M. de Marseille.

Sommaire. — L'application de la théorie cinétique des gaz au calcul des pressions acoustiques permet d'expliquer la pression de radiation sonore et met en évidence l'existence d'une pression acoustique dynamique. Elle permet de calculer leurs valeurs. Nature vectorielle de ces pressions. Vérification expérimentale de la directivité. Détermination expérimentale du coefficient de proportionnalité entre la pression de radiation et la densité de l'énergie acoustique. Pression de radiation dans différents gaz.

Dans une onde sonore la pression varie périodiquement. Dans le cas d'un son pur cette variation est sinusoïdale, et, lorsqu'il s'agit d'un son se propageant à l'air libre, la pression moyenne devrait être égale à la pression atmosphérique. Il semble dans ces conditions que de telles ondes devraient exercer sur un obstacle une pression sinusoïdale superposée à la pression atmosphérique. Autrement dit, la pression de radiation ne devrait pas exister dans le cas des ondes sonores...

L'expérience montre qu'elle existe. Nous montrerons dans ce qui suit que cette pression ne constitue pas une particularité des ondes très intenses (phénomène secondaire dû à la non-linéarité), mais existe toujours quelle que soit l'intensité du son.

I. — Formules de Lord Rayleigh.

Pour calculer la pression de radiation sonore, Lord Ragleigh [1] a appliqué aux gaz l'équation générale de l'hydrodynamique qui, dans le cas des ondes sonores, s'écrit :

$$\varpi = \int \frac{\mathrm{d}p}{\rho} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} - \frac{1}{2} u^2 \qquad (1)$$

lorsqu'on considère le problème à une dimension, tel que celui des ondes planes se propageant dans un tube cylindrique.

Dans cette équation u est « la vitesse des particules dans l'onde sonore » et Φ le potentiel des vitesses de la forme :

$$\Phi = \cos \frac{K \pi x}{l} \cos \frac{K \pi c t}{l} \qquad (2)$$

où c est la vitesse de propagation du son et l la longueur du tube, tandis que la pression p est liée par l'équation d'état à la densité ρ du gaz :

$$p = f(\rho). \qquad (3)$$

Il en déduit, en s'arrêtant aux termes du second degré de la série $f(\rho)$, l'expression générale permettant de calculer la pression de radiation sonore (c'est-à-dire la surpression moyenne qui devrait s'exercer sur un piston) :

$$\int (p_1 - p_0)\, \mathrm{d}t = \left[\rho_0 + \frac{\rho_0^2 f''(\rho_0)}{2 f'(\rho_0)}\right] \iint_0^l \frac{u^2\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}t}{l}. \qquad (4)$$

1re formule de Lord Rayleigh. — Dans le cas purement hypothétique d'un gaz qui obéirait à la loi de Boyle-Mariotte pour les ondes sonores, on déduit de (4) :

$$p_r = \delta. \qquad (5)$$

C'est-à-dire : la pression de radiation sonore serait égale à la densité de l'énergie acoustique dans le cas des gaz obéissant à la loi de Boyle-Mariotte. Dans le cas d'un obstacle parfaitement absorbant : $\delta = \frac{I}{c}$. Dans le cas d'un obstacle parfaitement réfléchissant : $\delta = \frac{2I}{c}$.

I étant l'intensité acoustique (en erg/sec. cm²).

2e formule de Lord Rayleigh. — Dans le cas des gaz réels qui obéissent à la *loi adiabatique*, on déduit de (4) :

$$p_r = \frac{1}{2}(1 + \gamma)\delta \qquad (6)$$

où $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est le rapport des chaleurs spécifiques du gaz à pression constante et à volume constant.

3e formule de Lord Rayleigh. — Lorsqu'il ne s'agit pas d'ondes planes ou sphériques (problème à une dimension) mais *d'une salle dans laquelle la diffusion du son est parfaite*, on trouve, comme pression de radiation sur les parois de cette salle :

$$p_r = \left(\frac{1}{3} + \frac{\gamma - 1}{2}\right) \delta. \qquad (7)$$

Remarque : Ce cas ne se présente jamais lorsqu'on utilise la pression de radiation sonore sur un obstacle, pour mesurer l'intensité d'un son ou d'un ultra-son.

(1) Communication au Colloque sur la pression de radiation sonore et ultrasonore (Marseille, mai 1955).

Calcul des pressions acoustiques d'après la théorie cinétique des gaz. — Ce calcul met en évidence l'existence d'une *pression acoustique dynamique* (analogue à celle mesurée par un tube de Pitot, mais alternative : on peut la mesurer au au moyen de deux microphones, l'un perpendiculaire, l'autre parallèle à la direction de propagation des ondes, exactement de la même façon qu'on mesure la pression dynamique continue au moyen d'un tube de Pitot) : ainsi *les pressions acoustiques dans une onde ne sont pas isotropes.* Ce fait explique la très grande directivité des ondes sonores et ultrasonores. Ces résultats, en contradiction avec l'hypothèse de l'isotropie des pressions habituellement admises [2] ont été confirmés expérimentalement.

Ce calcul met également en évidence l'existence d'une pression « redressée », s'exerçant uniquement dans la direction de propagation et dont la valeur moyenne est égale à la densité de l'énergie sonore : la *pression de radiation* est due à cette pression redressée.

Reprenons le calcul classique de la pression d'après la théorie cinétique des gaz, mais en tenant compte de la « vitesse u des particules dans l'onde sonore » (2). La force due aux chocs des molécules sur une surface s est :

$$F = \frac{1}{T}\sum\int_0^T f\,\mathrm{d}t \qquad (1)$$

et la pression correspondante :

$$p = \frac{F}{s} = \frac{1}{s}\frac{1}{T}\sum\int_0^T f\,\mathrm{d}t. \qquad (2)$$

Pour chaque molécule, l'impulsion est égale à la variation totale de sa quantité de mouvement : m étant sa masse et $v_x + u$ sa vitesse dans la direction de l'obstacle, supposé perpendiculaire à la direction de propagation du son.

$$\int_0^T f\,\mathrm{d}t = 2m(v_x + u) \text{ donc : } p = \frac{1}{s}\frac{1}{T}\sum 2m(v_x + u) \quad (3)$$

le signe $\sum$ s'étendant à toutes les molécules ayant frappé s pendant le temps T. Soit ν le nombre de molécules, par cm³, ayant une vitesse bien déterminée. Celles qui frappent s pendant le temps $\mathrm{d}t$ sont contenues dans un cylindre oblique de base s et de hauteur $(|v_x + u|)\mathrm{d}t$. Leur nombre (*valeur scalaire*) est $\nu s(|v_x + u|)\mathrm{d}t$ et leur masse totale (*valeur scalaire*) est $m\nu s(|v_x + u|)\mathrm{d}t$. La variation de leur quantité de mouvement (contribuant à la pression) est, par unité de surface :

$$\frac{\mathrm{d}F}{S} = \mathrm{d}p = 2m\nu(|v_x + u|)\,.\,\overrightarrow{(v_x + u)\mathrm{d}t}$$

$$= \overrightarrow{2m\nu\, v_x^2\,\mathrm{d}t} + \overrightarrow{4m\nu\, v_x u\,\mathrm{d}t} + \overrightarrow{2m\nu\, u^2\mathrm{d}t}. \quad (4)$$

Soit n le nombre de molécules par cm³. La vitesse u étant petite par rapport à la valeur moyenne de v_x, les vitesses de $n/2$ molécules sont dirigées vers l'obstacle.

Le premier terme du second membre donne, étendu à ces $n/2$ molécules, *la pression atmosphérique* :

$$p_0 = \sum 2m\nu\frac{1}{T}\int_0^T v_x^2\,\mathrm{d}t = nmV_x^2 = \rho V_x^2 = \frac{1}{3}\rho V^2. \quad (5)$$

Formule connue où V est la vitesse efficace de l'agitation thermique. A remarquer que dans la formule (5), dans le cas des ondes sonores, ρ est variable.

Le deuxième terme, étendu aux mêmes $n/2$ molécules, donne la « *pression acoustique dynamique* » :

$$p_d = \sum 4m\nu\frac{1}{T}\int_0^T v_x u\,\mathrm{d}t = 2nmC_x u = 2\rho C_x u$$

$$= 2\rho\frac{1}{\sqrt{3}}Cu = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}\rho V u. \quad (6)$$

v_x figurant ici au premier degré, c'est la vitesse moyenne d'agitation thermique $C = V\sqrt{\frac{8}{3\pi}}$ qui intervient ici. Lorsque le son est pur, sinusoïdal, $u = U_0 \sin \omega t$, et la valeur efficace de cette pression acoustique dynamique est :

$$p_d = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\rho V U_0. \quad (7)$$

Cette pression varie avec U_0, composante normale des vitesses des particules. Elle est donc nulle sur un obstacle parallèle à la propagation des ondes.

Si le principe d'équipartition intervient, dans un gaz diatomique tel que l'air,

$$P'_d = \frac{3}{5}P_d = \frac{4}{5\sqrt{\pi}}\rho V U_0.$$

Même dans ce cas, la valeur de cette composante dynamique dépasse la valeur de la pression mesurée dans la direction perpendiculaire à la propagation.

(2) Ce calcul *purement thermodynamique*, ne fait intervenir ni les équations de Lagrange, ni celles d'Euler, utilisées par d'autres auteurs. Bien entendu, le système de coordonnées que nous utilisons ici est fixe : nous calculons les pressions s'exerçant sur un élément de surface d'un solide immobile. Pour simplifier, nous considérons un élément de surface perpendiculaire à la direction de propagation d'une onde plane. Le même calcul pourrait être facilement fait pour un élément de surface incliné par rapport à la direction de propagation et dans le cas des ondes qui ne sont pas planes : le calcul serait un peu plus long mais le résultat serait exactement le même. D'ailleurs il suffit de tenir compte de la directivité (la nature vectorielle des pressions acoustiques) pour déduire immédiatement les formules générales valables pour tous les types d'ondes et toutes les inclinaisons de la surface, à partir des formules très simples établies dans cette note.

Le troisième terme étendu aux mêmes $n/2$ molécules, donne la *pression de radiation sonore :*

$$P_r = \sum 2m\nu \frac{1}{T}\int_0^T u^2\,dt = nmu^2 = \rho u^2 = \rho(U_0 \sin \omega t)^2. \quad (8)$$

Dont la valeur moyenne (la pression de radiation mesurée) est :

$$P_r = \frac{1}{\theta}\int_0^\theta \rho U_0^2 \sin^2 \omega t\,dt = \frac{1}{2}\rho U_0^2 = \frac{\frac{1}{2}\rho c U_0^2}{c} = \frac{I}{c}. \quad (9)$$

Où I est l'intensité acoustique et c la vitesse de propagation, donc I/c = la densité de l'énergie sonore.

Vérification expérimentale. — *a*) Pression acoustique dynamique. Les microphones ordinaires et les microphones munis d'un tube explorateur ne conviennent guère pour cette vérification, car le freinage dans différentes cavités et dans le tube explorateur réduit fortement et peut même annuler les effets de la pression dynamique. Pour la mettre en évidence, nous avons utilisé un très petit microphone électromagnétique (diamètre = 2 cm, tandis que la longueur d'onde était de l'ordre de 1 mètre) à membrane entièrement découverte, ainsi que de petits microphones piézoélectriques. On doit se placer très près de l'émetteur pour éviter l'influence du son diffus dans la salle. Nous avons constaté l'existence de la directivité très marqués prévue d'après le calcul cidessus.

b) Pression de radiation sonore. Nous avons vérifié la proportionnalité de cette pression à la densité de l'énergie sonore, en utilisant comme source sonore un grand cylindre vibrant du type H. Saint-Clair, émettant vers le bas, et une balance de Roberval.

Directivité de la pression de radiation : cas d'un obstacle conique. — Nous avons vu que la pression de radiation, résultant d'une quantité de mouvement, était une grandeur vectorielle : *cette pression est donc directive*. La théorie cinétique des gaz permet de calculer facilement sa valeur dans le cas d'un obstacle conique du type habituellement employé pour les mesures (pour éviter les résonances entre la source sonore et l'obstacle). Une molécule frappant la surface du cône sous un angle d'incidence θ (*fig.* 1) et qui repart sous un angle égal à θ, produit une impulsion correspondant à une force F se décomposant en $F_n = F \cos\theta$ normale à la surface et une composante tangentielle qui n'intervient pas (la viscosité du gaz étant faible). Or, en raison de la symétrie du cône, à chaque molécule M_1 on peut faire correspondre une molécule identique M_2 diamétralement opposée, de sorte qu'on peut décomposer la force F_n à son tour en une composante verticale $F_v = F_n \cos\theta = F\cos^2\theta$ et une composante horizontale sans effet sur la balance, annulée par la composante correspondante due à la molécule M_2.

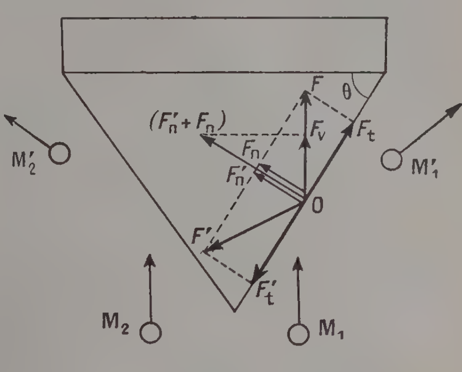


Fig. 1.

Ainsi, la pression de radiation mesurée est égale à la pression P_r qui s'exercerait sur la base du cône, multipliée par le cosinus carré de l'angle que font les génératrices du cône avec sa base :

$$P'_r = P_r \cos^2\theta. \quad (10)$$

Étude expérimentale de la pression de radiation. — Cette étude a été faite par M. M. Miane au Centre de Recherches Scientifiques, Industrielles et Maritimes de Marseille, en utilisant une installation qu'il a spécialement réalisée dans ce but. Les essais ont duré près de deux années. L'étude expérimentale comporte trois parties :

A. — La mise en évidence de la nature directive de la pression de radiation.

B. — La mesure directe du coefficient de proportionnalité K entre la pression de radiation et la densité de l'énergie sonore, dans l'air.

C. — La comparaison des valeurs du coefficient de proportionnalité K dans différents gaz (monoatomique, diatomique, polyatomique) devant permettre le choix entre les différentes théories proposées.

A) Directivité de la pression de radiation sonore. — Des ondes ultra-sonores planes parfaitement sinusoïdales émises par un cylindre vibrant du type Hillary Saint-Clair perfectionné [3] étaient dirigées sur des obstacles de différentes formes que l'on suspendait à une balance de précision (trébuchet) comme le montre la figure 2.

1° *Obstacles coniques réfléchissants, influence de l'angle du cône* : Pour trois cônes ayant des angles

à la base de 30°, 45° et 60°, on a trouvé respectivement 0,0525 g, 0,035 g et 0,018 g.

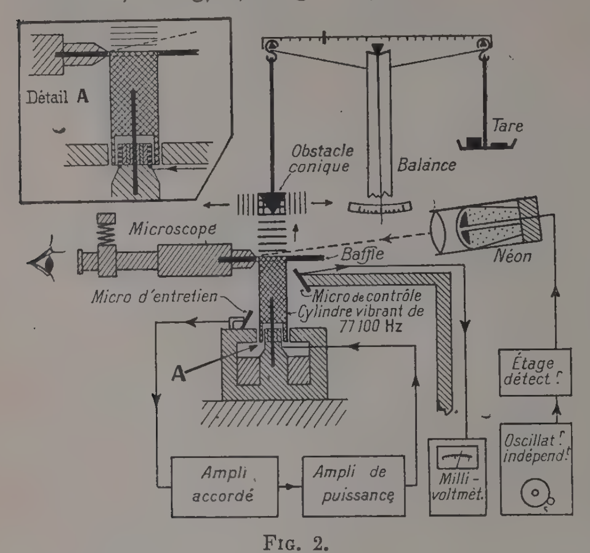


Fig. 2.

Or, $\cos^2 30° = 0{,}750$; $\cos^2 45° = 0{,}500$ et $\cos^2 60° = 0{,}25$. De sorte que pour le rapport $\frac{P}{\cos^2 \theta}$ on trouve dans ces trois cas 0,700 ; 0,700 et 0,720, ce qui confirme la loi théorique établie dans le paragraphe précédent.

2° *Cônes à petits gradins.* — D'après la théorie classique de la réflexion et diffusion du son par des surfaces profilées, l'influence des irrégularités de la surface devrait être très faible, tant que les dimensions de ces irrégularités restent petites par rapport à la longueur d'onde du son. Mais, si, comme nous l'avons indiqué dans notre deuxième paragraphe, la pression de radiation sonore est un phénomène moléculaire, même de très petites surfaces convenablement orientées devraient produire des effets considérables : en effet, les dimensions de ces éléments de surface, plus petits que la longueur d'onde de l'ultra-son, restent cependant très grandes par rapport aux dimensions des molécules.



Fig. 3. — Obstacles employés pour démontrer la directivité de la pression de radiation sonore.

Nous avons réalisé des obstacles coniques réfléchissants (en duralumin) exactement semblables aux trois cônes mentionnés ci-dessus, mais dont la surface comportait des gradins à paliers horizontaux de 1 mm de largeur (la longueur d'onde de l'ultra-son était toujours de 4,5 mm au cours de ces essais).

Nous avons constaté que la pression de radiation était toujours nettement plus grande sur les cônes à gradins que sur les cônes lisses ayant le même angle à la base.

3° *Cône dont les gradins avaient une hauteur égale à la demi-longueur d'ondes de l'ultra-son* ($\lambda/2 = 2{,}25$ mm). Ce cône de $\theta = 60°$ à la base, provoque des phénomènes de résonance aussi importants qu'un piston plan ; la balance peut s'immobiliser facilement en plusieurs positions, distantes exactement d'une demi-longueur d'onde. La pression de radiation dans les conditions de résonance est environ sept fois plus grande que dans le cas d'un cône lisse de mêmes dimensions.

Pour vérifier l'influence des parois verticales des gradins, on les a percées de trous multiples, en prenant soin d'éviter tout risque de résonance dans ces trous. On a constaté que les phénomènes de résonance restaient pratiquement aussi intenses que dans le cas des parois non percées.

4° *Petites surfaces séparées les unes des autres.* — « Gradins sans parois verticales » constitués par des bagues suspendues à une assez grande distance les unes des autres, au moyen de fil fin, les

Fig. 4.

faces horizontales de ces bagues, de 1 mm de largeur se trouvant dans des plans distants de une demi-longueur d'onde ou un multiple de cette grandeur : on constate une forte résonance. « Petites surfaces » circulaires de 3 mm de diamètre constituées par les bases de tiges encastrées dans

un cône, et disposées dans des plans distants d'un multiple de $\lambda/2$. (Le cône servait uniquement de support ne provoquant pas de résonances) : dans ce cas également on constate une forte résonance.

5° *Effet d'un absorbant acoustique.* — La présence d'un absorbant réduit considérablement l'intensité du son réfléchi, donc la densité de l'énergie acoustique. Mais la rugosité de la surface de cet absorbant et les nombreuses fibres constituent l'équivalent d'une surface à gradins ou à multiples éléments peu inclinés. Dans ces conditions, même si la densité de l'énergie acoustique est plus faible, elle peut provoquer une pression de radiation plus forte : on constate que la pression de radiation est plus grande en présence de l'absorbant, lorsque l'angle à la base θ est supérieur à 45°. Nous l'avons constaté dans le cas de $\theta = 60°$. (Pression de radiation double en présence de l'absorbant). *On peut donc considérer comme définitivement démontrée la directivité de la pression de radiation sonore.*

B) Mesure directe du coefficient de proportionnalité K, entre la pression de radiation et la densité de l'énergie acoustique. — On a utilisé la même installation que pour l'étude de la directivité.

Le cylindre vibrant, en duralumin, avait un diamètre de 1,72 cm et 3,1 cm de longueur. Il émettait un ultrason de 77,1 kHz et l'amplitude totale de vibration, mesurée à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique était $2A = 4,84 \times 10^{-4}$ cm, d'où une vitesse efficace $U = \dfrac{\omega A}{\sqrt{2}} = 82,9$ cm/sec. On en déduit la pression efficace :

$$P = \rho c U = 41,8 \times 82,9 = 3\,465 \text{ dyne/cm}^2$$

et l'intensité acoustique :

$$I = \rho c U^2 = 2,87 \times 10^5 \text{ erg/sec. cm}^2 \ (145 \text{ d}B).$$

La pression de radiation s'exerçant sur un petit cône massif en duralumin, ayant un angle de 45° à la base, était mesurée à l'aide de la même balance de précision que précédemment (balance sensible au 1/4 milligramme) et on a trouvé [3] comme force totale : $P = 0,02$ g. Or, la pression de radiation sonore est donnée par la formule :

$$P_r = K \frac{2I}{c} \cos^2 \theta. \tag{11}$$

Nous avons, en effet, vérifié expérimentalement, au cours d'une série d'essais préalable que la pression de radiation sonore était bien proportionnelle à la densité de l'énergie acoustique (comme le supposent toutes les théories de la pression de radiation) et comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, la loi du $\cos^2$ également a été vérifiée expérimentalement. La formule (11) est donc certainement valable et seul le coefficient K restait à déterminer.

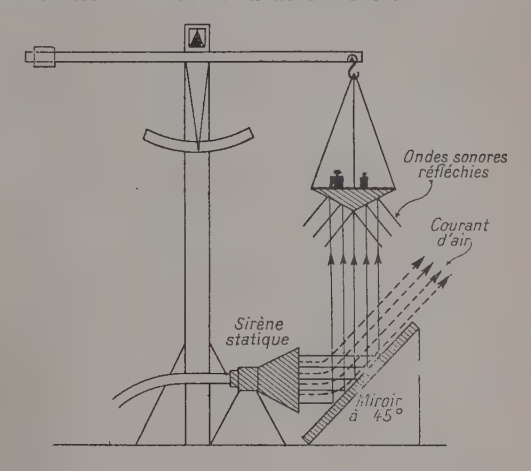


Fig. 5. — Mesure de la puissance acoustique d'une sirène.

De l'équation (11), on déduit :

$$K = \frac{P_r c}{2I \cos^2 \theta} = \frac{Pc}{2\, s\, I \cos^2 \theta} \tag{12}$$

car $P = P_r s$ en désignant par s la section du faisceau d'ondes planes qui dans le cas présent était $s = \frac{\pi}{4}\, \overline{1,72}^2 = 2,32$ cm².

Et, en remplaçant dans l'équation (12) les différentes grandeurs par les résultats de mesure que nous venons d'indiquer [4] :

$$K = \frac{981 \times 0,02 \times 34\,700}{2 \times 2,32 \times 2,87 \times 10^5 \times 0,500} = 1,022. \tag{13}$$

Toutefois, malgré toutes les précautions prises au cours de ces mesures, on ne peut pas garantir absolument cette valeur : *on peut seulement dire que le coefficient K est voisin de 1 dans l'air.*

C) Comparaison des valeurs de K dans différents gaz. — D'après la formule de Lord Rayleigh, équation (6), la pression de radiation sonore devrait dépendre de la nature du gaz, plus exactement du γ du gaz. D'après les autres théories, cette pression devrait être la même dans tous les gaz, qu'ils soient monoatomiques ou polyatomiques. En particulier d'après la théorie exposée dans cette communication, la pression de radiation ne devrait pas dépendre du γ. Toutefois, elle pourrait être éventuellement différente

[3] Bien entendu, un très grand nombre de mesures a été fait jusqu'à ce qu'on obtienne des valeurs bien déterminées, reproductibles au cours de plusieurs mesures consécutives. Ce sont ces valeurs que nous indiquons ici.

[4] La vitesse de l'ultrason $c = 34\,700$ cm/sec a été déterminée par nous directement, par le procédé des rides de sable.

dans différents gaz, si le phénomène de l'équipartition intervenait : dans ce cas elle serait plus petite dans les gaz polyatomiques et aurait dans ces gaz la valeur :

$$p_r = \frac{MC_v}{M''_v}\delta = \frac{2,98}{M'C'_v}\delta \qquad (14)$$

où M et C_v sont la masse moléculaire et la chaleur spécifique à volume constant d'un gaz monoatomique (tel que l'argon, par exemple), tandis que M' et C'_v sont la masse moléculaire et la chaleur spécifique du gaz considéré (par exemple le propane C_3H_8 qui est un gaz à 11 atomes).

La mesure directe des coefficients K dans différents gaz serait encore plus difficile que dans l'air ; mais on peut comparer les valeurs de K dans différents gaz en répétant les mesures de la pression de radiation exactement dans les mêmes conditions, en changeant seulement le gaz dans lequel sont placés les appareils. On peut ainsi déterminer les valeurs des rapports K/K', K et K' étant les coefficients de proportionnalité dans ces gaz.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES VALEURS DU RAPPORT K/K' POUR DIFFÉRENTS GAZ

	$\frac{K_{argon}}{K_{propane}}$	$\frac{K_{argon}}{K_{méthane}}$	$\frac{K_{argon}}{K_{CO_2}}$	$\frac{K_{argon}}{K_{air}}$	$\frac{K_{air}}{K_{propane}}$	$\frac{K_{air}}{K_{méthane}}$	$\frac{K_{air}}{K_{CO_2}}$
Hypothèse A et 1re formule de Lord Rayleigh	1	1	1	1	1	1	1
2e formule de Lord Rayleigh	1,252	1,153	1,16	1,111	1,127	1,037	1,043
Hypothèse B	5,17	2,18	2,215	1,671	3,094	1,303	1,325

Les valeurs théoriques que devraient avoir ces rapports, d'après les différents auteurs sont indiqués dans le tableau. On voit notamment que pour l'argon et le propane la théorie de Lord Rayleigh donne des résultats différents de plus de 25 % de ceux indiqués par d'autres auteurs : une telle différence peut être mise en évidence malgré la faible précision des mesures acoustiques.

Pour faire les mesures de comparaison de la pression de radiation sonore dans différents gaz, nous avons placé l'émetteur à cylindre vibrant et la balance de précision dans une grande boîte en tôle de fer de 10 mm d'épaisseur, soudée à l'autogène, comportant des hublots parfaitement étanches. Cette boîte de 50 cm × 40 cm × 30 cm a été revêtue intérieurement d'épaisses couches d'absorbant acoustique (kapok et tissu de laine) pour la transformer en une « salle sans échos » (la longueur d'onde de l'ultrason utilisé étant de 0,45 cm, cette boîte équivaut à une énorme salle de 200 mètres de haut...). Le changement du gaz était effectué en faisant le vide assez poussé dans la boîte et en procédant à un triple rinçage avec le nouveau gaz, avant de faire les mesures. Toutes les mesures étaient faites à la pression atmosphérique.

Malheureusement, les vidages et les remplissages successifs, détériorent rapidement les qualités de l'absorbant acoustique, dont les fibres se brisent. Les ondes stationnaires ne pouvant pas être évitées, l'emploi d'un microphone de contrôle s'est avéré impossible car il se trouvait tantôt dans un nœud de pression, tantôt dans un ventre, suivant le gaz employé.

Seule une mesure optique de l'amplitude de vibration du cylindre permet dans ces conditions de contrôler l'intensité du son émis. Cette mesure était faite par le procédé préconisé par M. P. Barret, en utilisant le dispositif représenté sur la figure 4.

Malgré les difficultés de ces mesures (il s'agit de mesurer à quelques pour-cent près des amplitudes de l'ordre de 5μ à une fréquence de 77,1 kHz), nous sommes arrivés à faire des mesures concordantes et à obtenir des résultats reproductibles. Ces mesures continuent actuellement. Les premiers résultats paraissent indiquer que *la pression de radiation sonore est indépendante de la nature du gaz.*

Conclusion. — L'étude de la pression de radiation sonore dans les gaz a montré qu'il était possible d'appliquer directement la théorie cinétique des gaz qui explique toutes les particularités de ce phénomène et permet de calculer sa valeur.

Une mesure directe du coefficient de proportionnalité K entre la pression de radiation et la densité de l'énergie acoustique a montré que ce coefficient était voisin de 1.

Une étude des valeurs de ce coefficient dans différents gaz, actuellement en cours, montre que ce coefficient est indépendant de la nature du gaz.

La mesure de la pression de radiation sonore constitue actuellement le seul moyen correct pour déterminer la puissance et le rendement des émetteurs acoustiques industriels tels que les sirènes et les sifflets, émettant un son complexe à forte proportion de composantes ultrasonores de fréquences très élevées (atteignant 150 et même 300 kHz).

Manuscrit reçu le 18 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 1905, **10**, Série 6, 364-374.
[2] LORD RAYLEIGH, « The Theory of Sound », vol. II, p. 1 et suivantes.
[3] Note 317, C. R. S. I. M., du 20 mars 1952, GAVREAU (V.) et MIANE (M.), « Générateurs d'ultrasons dans l'air à cylindres, pistons, sphères et cubes vibrants ». *Acustica*, 1954, vol. 4, pp. 387-395, Brevet C. N. R. S. N° 1.099.035 (GAVREAU et MIANE) du 3 février 1954.

ÉVALUATION DES CONSTANTES DE FORCES D'APRÈS LES DONNÉES DE L'EFFET RAMAN : MOLÉCULES DE TYPE XY_3Z.

Par K. VENKATESWARLU et S. SUNDARAM,
Annamalai University, Annamalainagar, South India.

Sommaire. — Les constantes de forces des molécules $POCl_3$, $POBr_3$, $PSCl_3$, $SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SnBrCl_3$, $SnClBr_3$ et $SiClBr_3$, toutes du type XY_3Z, ont été calculées par la méthode des matrices F-G de Wilson. Dans chaque cas, on a utilisé les 6 fréquences observées pour choisir une fonction potentiel convenable et calculer 6 constantes de forces. Les fréquences calculées à partir des constantes de liaison ainsi obtenues concordent exactement avec celles observées.

Méthode. — La méthode théorique de Wilson [1] pour le calcul des fréquences de vibration de molécules polyatomiques a été employée ici pour l'évaluation des constantes de liaison dans le cas de certaines molécules du type XY_3Z, d'après leurs fréquences Raman observées. Toute les molécules en question possèdent la symétrie C_{3v} et donnent lieu à trois vibrations non dégénérées de type a_1 et trois vibrations doublement dégénérées de type e Les coordonnées de symétrie correspondant à ces deux types de vibration sont essentiellement les mêmes que celles données par Wilson [1] et utilisées par Meister et Cleveland [2] pour la molécule CH_3Cl qui possède la même symétrie.

Le choix d'une fonction potentiel convenable est essentiel pour obtenir les éléments de la matrice de l'énergie potentiel, la matrice **F**. Ce choix n'est pas arbitraire, et dans tous les cas étudiés ici, toutes les formes possibles de la fonction potentiel ont été essayées, et celle finalement choisie pour $POCl_3$, $POBr_3$ et $PSCl_3$ est

$$2V = f_D(\Delta D)^2 + f_d \sum_i (\Delta d_i)^2 + f_\alpha \sum_{ij} (d\Delta\alpha_{ij})^2 + f_\beta \sum_i (d\Delta\beta_i)^2 + 2f_{Dd}[(\Delta D)\ (\sum_i \Delta d_i)] + 2f_{dd}[\sum_{ij} (\Delta d_i)\ (\Delta d_j)], \quad (1)$$

ou $i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2, 3$ avec $i \neq j$.

Dans les cinq autres cas ($SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SnBrCl_3$, $SnClBr_3$ et $SiClBr_3$), elle est

$$2V = f_D(\Delta D)^2 + f_d \sum_i (\Delta d_i)^2 + f_\alpha \sum_{ij} (d\Delta\alpha_{ij})^2 + f_\beta \sum_i (d\Delta\beta_i)^2 + 2f_{dd} \sum_{ij} (\Delta d_i)\ (\Delta d_j) + 2f_{\alpha\alpha} \sum_{ij} (d\Delta\alpha_{ij})\ (d\Delta\alpha_{ij}), \quad (2)$$

où f_D, f_d, f_α, f_β, f_{Dd}, f_{dd}, $f_{\alpha\alpha}$ conservent leur signification habituelle [2], où d et D sont les distances XY et XZ, α et β les angles YXY et YXZ entre les liaisons.

Dans le cas des trois premières molécules les éléments de la matrice **F** pour les deux types de vibrations sont :

Pour le type a_1 :

$$F_{11} = f_D, \quad F_{22} = f_d + 2f_{dd}, \quad F_{33} = d^2(f_\alpha + f_\beta)/2, \quad F_{12} = F_{21} = \sqrt{3} f_{Dd}$$

tous les autres étant nuls.

Pour le type e :

$$F_{11} = f_d - f_{dd}, \quad F_{22} = d^2 f_\beta, \quad F_{33} = d^2 f_\alpha,$$

tous les autres étant nuls.

Dans les cinq autres cas, les éléments sont :

Pour le type a_1 :

$$F_{11} = f_D, \quad F_{22} = f_d + 2f_{dd}, \quad F_{33} = d^2(f_\alpha + f_\beta + 2f_{\alpha\alpha})/2$$

tous les autres étant nuls.

TABLEAU I

DISTANCES INTERATOMIQUES ET NOMBRES D'ONDES OBSERVÉS POUR CERTAINES MOLÉCULES DE TYPE XY_3Z

Molécule	d X-Y en Å	D X-Z en Å	Nombres d'ondes observés a_1 σ_1	σ_2	σ_3	e σ_4	σ_5	σ_6
$POCl_3$	2,02	1,58	267	486	1 290	193	337	581
$POBr_3$	2,18	1,58	173	340	1 260	118	267	488
$PSCl_3$	2,02	1,94	244	429	747	168	382	536
$SiHCl_3$	2,01	1,55	249	489	2 257	179	587	798
$SiHBr_3$	2,19	1,55	166	362	2 236	115	470	770
$SnBrCl_3$	2,30	2,44	118	270	375	91	125	396
$SnClBr_3$	2,44	2,30	105	235	380	70	120	283
$SiClBr_3$	2,19	2,01	159	288	579	100	173	498

Et pour le type e :

$$F_{11} = f_d - f_{dd} \quad F_{22} = d^2 f_\beta \quad F_{33} = d^2(f_\alpha - f_{\alpha\alpha})$$

tous les autres étant nuls.

Résultats. — Les distances interatomiques et les nombres d'ondes observés [3] dans les huit cas étudiés sont donnés dans le tableau I. Parmi eux, σ_1, σ_2 et σ_3 correspondent aux vibrations de type a_1

TABLEAU II

CONSTANTES DE LIAISON DE MOLÉCULES DU TYPE XY_3Z (10^5 dyne cm^{-1})

MOLECULE	f_D	f_d	f_α	f_β	f_{dd}	f_{Dd}	$f_{\alpha\alpha}$
$POCl_3$	9,5540	2,3447	0,2401	0,4352	0,6947	0,5502	—
$POBr_3$	9,9740	1,8923	0,2160	0,2537	0,4373	0,5129	—
$PSCl_3$	5,3630	2,0780	0,2474	0,7281	0,4370	1,4560	—
$SiHCl_3$	2,9201	3,1520	0,2138	0,1273	0,1540	—	0,0312
$SiHBr_3$	2,8503	2,2747	1,1879	0,1082	0,1727	—	0,0181
$SnBrCl_3$	2,2020	2,4010	0,0878	0,1191	0,0680	—	0,0139
$SnClBr_3$	2,3050	1,8707	0,0775	0,1500	0,0687	—	0,0199
$SiClBr_3$	2,0020	2,4600	0,1488	0,2411	0,6080	—	0,0109

et σ_4, σ_5, σ_6 à celles de type *e*. Les constantes de forces trouvées sont données dans le tableau II. Les nombres d'ondes calculés au moyen de ces constantes de liaison sont en concordance exacte avec les valeurs observées.

Manuscrit reçu le 23 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WILSON (E. B. Jr.), *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1047 et 1941, **9**, 76.

[2] MEISTER (A. G.) et CLEVELAND (F. F.), *Amer. J. Physics* 1946, **14**, 13.

[3] LANDOLT-BORNSTEIN, Atom und Molecular Physik, Springer-Verlag, Berlin, 1951.

REVUE DES LIVRES

GRAY (L. H.), LEFORT (M.) et DALE (W. M.), **Actions chimiques et biologiques des radiations.** Collection dirigée par M. Haissinsky. Un volume de 254 pages, avec 70 figures (17 × 25), Masson et Cie, Paris, 3 400 F (relié).

Il y a quelques années encore la chimie des rayonnements ionisants n'intéressait que peu de personnes : des radiobiologistes qui voulaient comprendre les bases physicochimiques de l'action biologique des rayonnements du radium et des rayons X et quelques chimistes intéressés par le comportement des matériaux utilisés dans les piles, mais dans la dernière décade la situation a beaucoup évolué. La perspective de disposer dans un proche avenir de sources radioactives en quantité pratiquement illimitée en tant que sous-produits de l'énergie nucléaire, a stimulé la recherche pure et appliquée dans le domaine de chimie de rayonnements et le nombre de travaux publiés dans ce domaine augmente d'année en année. De même augmente continuellement le nombre de chercheurs et techniciens intéressés à cette question. Or, il n'existe pas actuellement de livre pouvant servir d'introduction dans ce domaine et résumant les connaissances acquises. En effet, à cause du développement quasi exponentiel de ce sujet, tout livre serait dépassé avant d'être sorti des presses. La seule solution est donc la publication périodique d'articles de mise au point sur les différents aspects et différents problèmes de la chimie de rayonnement. C'est la solution qui a été adoptée par M. Haissinsky, qui dirige une collection intitulée « Actions chimiques et biologiques des radiations », dont la première série vient de paraître. Ce premier volume comporte trois articles de mise au point, rédigés par des savants qui font autorité dans leur domaine.

Le premier de L. H. Gray, « Aspects physiques de la radiobiologie » (91 pages) résume nos connaissances sur l'absorption des différents types de rayonnement par l'eau et les milieux biologiques, le deuxième, de M. Lefort, « Chimie des radiations des solutions aqueuses » (105 pages) présente l'état actuel des résultats expérimentaux dans ce domaine, le plus exploré et le plus controversé ; le dernier enfin, de W. M. Dale, « Modern trends in radiation biochemistry » (38 pages) cherche à dégager les lignes directrices de l'étude des effets des rayonnements sur les composés d'intérêt biochimique.

Le choix des auteurs et des sujets est excellent et les trois articles couvrent d'une manière parfaite les différentes questions. Peut-être pourrait-on reprocher à l'article de M. Gray de supposer trop de connaissances préalables de la part du lecteur, non pas parce que les questions élémentaires n'y sont pas traitées, mais à cause de l'ordre de présentation des différents problèmes. Mais pour quiconque est tant soit peu au courant sa lecture est passionnante.

La présentation — composition, figures, papier — mérite tous les éloges. C'est par des livres édités ainsi que nous pouvons espérer de reconquérir une place sur le marché international des livres scientifiques.

Ce livre est à recommander aussi bien aux spécialistes qui y trouveront une bibliographie abondante qu'à ceux qui veulent s'initier à ce nouveau domaine de la science.

M. MAGAT.

EINSTEIN (A.), **Sur l'électrodynamique des corps en mouvement.** (1 vol., 11,5 × 17,5 cm, II + 56 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1955, 300 F.)

Il s'agit d'un nouveau tirage de la brochure bien connue, parue en 1925 dans la Collection « Les Maîtres de la Pensée Scientifique ». Le texte, traduit par M. Solovine, est celui des deux mémoires des *Annalen der Physik* (t. XVII, p. 891 et t. XVIII, p. 639, 1905) qui ont fondé la théorie de la relativité restreinte.

M. JESSEL.

LETTRES A LA RÉDACTION

NOUVEL ESSAI D'INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES LIÉS AUX CENTRES COLORÉS

Par D. SAINT-JAMES,
Centre d'Études Nucléaires du C. E. A., Saclay.

L'interprétation des expériences de coloration d'halogénures alcalins par irradiation, présente de nombreuses difficultés. Deux types de modèles ont été proposés pour expliquer les résultats expérimentaux du domaine des bandes « V ». F. Seitz [1] propose pour ces centres, des modèles déduits de ceux utilisés pour les

FIG. 1. — Modèles de F. SEITZ.

bandes d'absorption « F » (*fig.* 1). J. H. O. Varley [2] au contraire suggère une interprétation qui repose sur la création d'atomes en position interstitielle, par suite d'un processus d'ionisation multiple (*fig.* 2).

FIG. 2. — Modèles de J. H. O. VARLEY.

Les modèles proposés par Seitz utilisent des agrégats de lacunes d'ions positifs et négatifs ayant capté un ou plusieurs trous positifs. Ils ont beaucoup de mal à être adaptés à l'ensemble des observations faites sur la guérison thermique et lumineuse des bandes d'absorption. Le centre V_3, en particulier, doit être très stable ce qui n'apparaît pas directement sur le modèle proposé, formé de deux lacunes d'ion positif ayant capté un trou positif. La bande V_4, qui se forme à basse température, n'est pas accompagnée de la bande M qui lui correspond dans les centres de type F. Un certain nombre d'expériences [3 et 4] montrent que les cristaux irradiés contiennent des atomes *neutres* libres. Cette constatation fournit une présomption favorable au modèle de J. H. O. Varley. Ce dernier se heurte cependant à une grande difficulté pour l'interprétation des expériences de résonance électronique réalisée par W. Kanzig [5] sur les centres V_1. Cette expérience a prouvé que le centre V_1 est formé de molécules Cl_2^- orientées selon la direction 110, la répartition sur les six directions étant statistique. Elle ne peut être interprétée avec le modèle de Varley, mais est en accord avec celui de Seitz.

On est conduit à rejeter le modèle des centres V_1 proposé par Varley. Mais devant l'évidence de la présence d'atomes neutres, et du fait qu'une interprétation utilisant des atomes interstitiels nécessite moins d'hypothèses complémentaires que celle qui utilise des agrégats de lacunes, l'auteur propose, à titre purement conjectural, un modèle qui reprend certaines particularités de ceux de F. Seitz et de J. H. O. Varley.

Un rayonnement incident (X par exemple), produit une ionisation multiple, par effet Auger par exemple. A basse température, l'ion positif halogène formé, est éjecté de sa position dans le réseau, laissant un centre F. Il se déplace à l'intérieur du réseau par suite de son excès de charge, en expulsant un certain nombre d'ions positifs qui se placent en position interstitielle. Très rapidement, les électrons libérés lors du processus d'ionisation neutralisent un certain nombre de trous positifs de l'halogène éjecté, qui se trouve en position interstitielle. Il est vraisemblable de penser que celui-ci revient à l'état A^0 et A^+. Un certain nombre d'électrons sont restés trappés soit à une lacune, créant un centre F, soit à tout autre imperfection du réseau. Suivant J. H. O. Varley, l'auteur propose d'attribuer à l'ion halogène chargé positivement, en position interstitielle, la responsabilité de la bande d'absorption H, mais pense que la bande V_4 pourrait provenir de l'atome d'halogène neutre interstitiel (*fig.* 3).

Lors d'une élévation de température, le trou positif lié à l'atome du centre H serait très facilement attiré par une lacune d'ion positif créée par l'expulsion du

dernier ion alcalin. Cette opération restaurerait l'équilibre de charge et donnerait naissance au centre V_1, tel qu'il est proposé par Seitz, tout en créant un centre V_4.

Fig. 3. — Modèles proposés par l'auteur.

Cette première élévation de température s'accompagne d'une diminution du nombre de centres F. Celle-ci peut se faire soit par chute de l'atome d'halogène dans la lacune d'un centre F, restituant le réseau et supprimant un centre V_4, soit par neutralisation de l'électron du centre F par un trou positif lié à la bande H, formant un centre V_4 et une lacune d'ion négatif. Il n'est pas exclu qu'un ion halogène positif tombe dans une lacune d'ion positif créant un centre V_2, centre dont la croissance est également observée. Entre ces phénomènes peut s'établir une sorte d'équilibre, qui peut expliquer la faible croissance relative de la bande V_4 par rapport à la bande V_1 (sans oublier que les forces d'oscillation de ces deux centres peuvent être différentes) ainsi que les différences légères de comportement entre KCl et KBr.

Lors d'un réchauffement ultérieur, l'agitation thermique devient plus importante, les atomes d'halogène interstitiels diffusent. Ils peuvent à nouveau tomber dans une lacune de centre F restituant le réseau, ou dans une lacune d'ion positif créant un centre V_2, ou un centre V_3 suivant que cette lacune a ou non capté un trou positif. Lors de ces trois processus disparaît un nombre égal de centres V_4.

Le reste de l'interprétation est identique à celle de J. H. O. Varley.

Dans ce schéma, la bande d'absorption d'un ion métal en position interstitielle, que Varley attribuait à la bande V_4, a été négligée. Cette bande d'absorption peut très bien se trouver à l'intérieur de la bande fondamentale du cristal, car, mis à part la distorsion du réseau, l'ion métal ne crée pas un caractère moléculaire supplémentaire, comme le fait un halogène en position interstitielle. Le fait que la bande V_4 se trouve à une longueur d'onde inférieure à celle de la bande H, alors que l'on attendrait *a priori* le contraire, peut s'expliquer par le fait que le réseau est moins déformé dans le cas de cette dernière. Il en est de même dans le cas des bandes V_2 et V_3.

Les résultats expérimentaux qui ont servi de base à cette discussion sont dus à Dorendorf [6] et à Duering, Markham et al. [7], etc... Ils sont reportés dans l'article de Seitz [1] et résumés dans celui de J. H. O. Varley [2].

Manuscrit reçu le 25 juin 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Seitz (F.), *Rev. Modern Phys.*, 1954, **26**, 7 et *Rev. Modern Phys.*, 1946, **18**, 384.
[2] Varley (J. H. O.), *J. Nucl. Energy*, 1954, **1**, 2, 130; *Nature*, 1954, **174**, 4436, 886-887.
[3] Hacskaylo et Groetzinger, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 790. Hacsksaylo et Otterson, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 552. Hacskaylo, Otterson et Schwed, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1435.
[4] Burns (W. G.) et Williams (T. F.), *Nature*, 1955, **175**, 4467, 1043-1044.
[5] Kanzig (W.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 6, 1890-1891.
[6] Dorendorf (H.), *Z. Physik*, 1951, **129**, 317. Dorendorf (H.) et Pick (H.), *Z. Physik*, **128**, 166.
[7] Markham (J. J.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 500. Duering (W. H.) et Markham (J. J.), *Phys. Rev.*, 1952, **82**, 1043. Platt (R. T.) et Markham (J. J.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 40. Markham, Platt et Mador, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 597.

PÉRIODES DES NIVEAUX EXCITÉS DE L'Eu^{153}

Par Michel Vergnes et Nadine Marty,
Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France.

Nous avons mesuré les périodes des niveaux excités de ^{153}Eu, niveaux précédemment déterminés dans l'étude de la désintégration du ^{153}Sm [1] et du ^{153}Gd [2].

MacGowan [3] ayant mesuré la période du niveau de 103 keV par coïncidences différées entre le spectre β et la raie de conversion du γ de 103 keV dans le ^{153}Sm, trouvait :

$$T_{1/2} = 3 \pm 0{,}3 . 10^{-9} \text{ sec.}$$

puis dans une étude ultérieure [4] :

$$T_{1/2} = 3{,}4 . 10^{-9} \text{ sec.}$$

Dans cette dernière étude, le γ de 98 keV du ^{153}Gd était trouvé en coïncidence rapide ($T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.) avec la raie X_k.

Graham [5], par coïncidences entre le spectre β et les raies de conversion des γ trouvait :

$$T_{1/2} = 4 \pm 0{,}2 . 10^{-9} \text{ sec.}$$

pour le niveau de 103 keV, et :

$$T_{1/2} = 1{,}4 \pm 0{,}4 . 10^{-10} \text{ sec.}$$

pour le niveau de 172 keV.

Nous avons utilisé pour cette étude un appareil à coïncidences retardées du type « lent-rapide » avec sélection sur les canaux lents, mis au point au laboratoire [6]; les deux photomultiplicateurs sont des EMI 6262 travaillant sous 2 400 volts. Nous avons utilisé des cristaux INa(Tl).

Le temps de résolution (mesuré par la largeur à mi-hauteur des courbes obtenues avec 2 rayonnements en coïncidence rapide), est : $2\tau = 5{,}5 . 10^{-9}$ sec pour les 2 γ d'annihilation du ^{22}Na. Pour des γ moins énergiques, τ est plus grand, et les flancs de la courbe ont une pente moins grande.

La période du niveau de 103 keV a été mesurée par coïncidences différées entre les γ de 69 keV et 103 keV du ^{153}Sm, cadrés chacun dans la bande d'un des sélecteurs d'impulsions des canaux lents. La courbe

« prompte » correspondante a été obtenue avec le ^{22}Na sans toucher aux bandes des sélecteurs (coïncidences entre les fonds compton des 2 γ d'annihilation). Voir courbe, fig. 1.

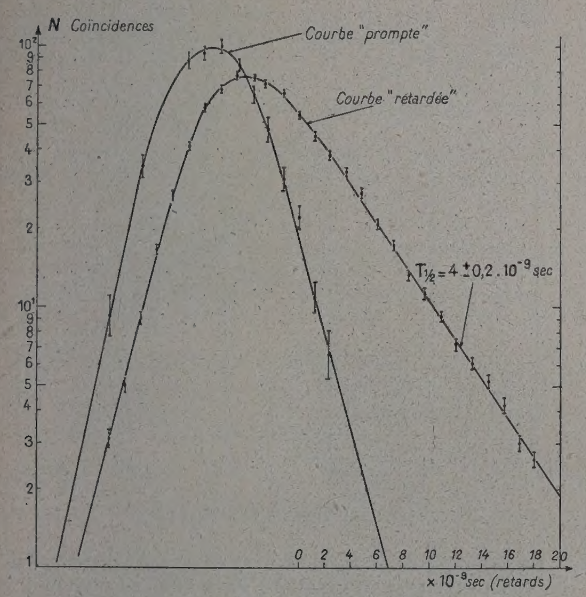


Fig. 1. — Niveau de 103 keV.

La méthode des moindres carrés appliquée à ces résultats donne :

$$T_{1/2} = 4{,}1 \pm 0{,}1 . 10^{-9} \text{ sec} ;$$

la méthode de Newton [7] donne :

$$T_{1/2} = 4 \pm 0{,}2 . 10^{-9} \text{ sec.}$$

D'où :

$$T_{1/2} = 4 \pm 0{,}2 . 10^{-9} \text{ sec.}$$

La période du niveau de 98 keV a été mesurée par coïncidence entre la raie X_k et le pic (103 keV + 98 keV) dans le ^{153}Gd. La courbe obtenue est visiblement complexe (coïncidences des X_k avec le 103 keV et avec le 98 keV). On prend alors, avec les mêmes bandes des sélecteurs, la courbe des coïncidences entre le rayonnement X_k et le γ de 103 keV dans ^{153}Sm, et on en multiplie les ordonnées par un facteur tel que sa pente de 4.10^{-9} sec vienne se superposer à la portion de la courbe du ^{153}Gd présentant une pente de 4.10^{-9} sec. En faisant la différence de ces deux courbes, on obtient la courbe de coïncidences des X_k avec le γ de 98 keV. La courbe « prompte » est obtenue comme plus haut, avec le ^{22}Na. Le γ de 98 keV est en coïncidence rapide avec la raie X_k. La pente de la courbe de coïncidences donne une limite supérieure pour la période : $T_{1/2} < 10^{-9}$. Ceci est confirmé par le déplacement du sommet de cette courbe par rapport à celui de la courbe prompte, comparé au déplacement par rapport à cette dernière, du sommet des courbes obtenues pour $T_{1/2} = 10^{-9}$ et 2.10^{-9}, par la formule

$$F(T) = \int_0^{+\infty} P(T - t)\, e^{-\lambda t}\, dt \quad [7].$$

Voir courbe, fig. 2.

La période du niveau de 172 keV a été mesurée par coïncidences entre le spectre β (on utilise un cristal INa(Tl) à fenêtre mince), et le γ de 69 keV

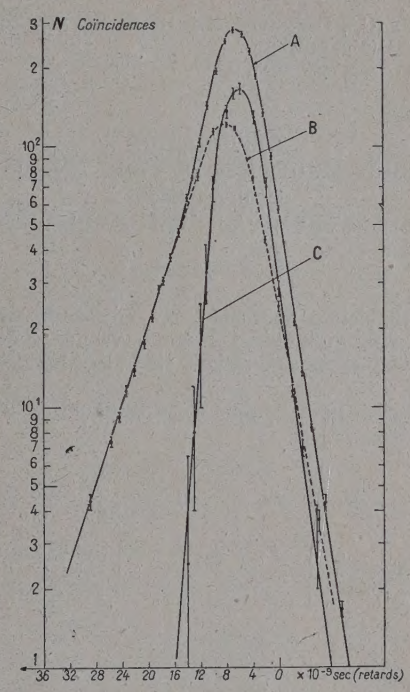


Fig. 2. — Niveau de 98 keV.

A) Courbe des coïncidences différées dans ^{153}Gd.
B) Courbe des coïncidences différées dans ^{153}Sm.
C) Courbe différence = coïncidences du rayonnement X_k avec le γ de 98 keV ; $T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.

dans ^{153}Sm. Comme le pic de fuite du γ de 103 keV a une énergie de 75 keV, et qu'on a :

$$\frac{I \text{ pic fuite } (103)}{I\ 69} = 0{,}20$$

on observe également les coïncidences des β avec le γ de 103 keV. On prend alors la courbe des coïncidences des β avec le γ de 103 keV en cadrant le γ de 103 keV dans la bande d'un sélecteur, et on fait, comme précédemment, la différence des ordonnées des deux courbes. La courbe différence ressemble beaucoup à celle donnée pour le niveau de 98 keV. On en déduit : $T_{1/2} < 10^{-9}$ sec, pour le niveau de 172 keV.

Résumé des résultats obtenus :

Niveau 103 keV	$T_{1/2} = 4 \pm 0{,}2 . 10^{-9}$ sec.
Niveau 98 keV	$T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.
Niveau 172 keV	$T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.

Manuscrit reçu le 3 juillet 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Marty (N.), *J. Physique Rad.* 1955, **16**, 458.
[2] Marty (N.) et Vergnes (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1438.

[3] McGowan, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 482.
[4] McGowan, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 169.
[5] Graham (R. L.) et Walker (J.), *B. A. P. S.*, **29**, n° 1, 57.
[6] Corbé (G.), Langevin (M.), Reide (F.) et *J. Physique, Rad.* (à paraître).
[7] Newton, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 490.

DÉSIGNATION DES MOUVEMENTS VIBRATOIRES DES ATOMES A L'INTÉRIEUR D'UNE MOLÉCULE

Par J. Cabannes.

Les physiciens donnent à ces vibrations des noms anglais alors qu'il existe en langue française des noms aussi valables que devraient connaître les physiciens français.

Ci-joint le nom anglais et la désignation française que je propose.

(Streching) Tension — A_1 — (Bending) Flexion

(Twisting) Torsion — A_2 ; (Rocking) Tangage — B_1 ; (Wagging) Roulis — B_2

En réalité les différents types de vibration se caractérisent uniquement par les éléments de symétrie du groupe d'atomes que conserve la vibration. Dans le cas (que nous considérons actuellement) d'un groupe XY^2 avec un axe de symétrie C_2 et deux miroirs σ, la vibration peut soit conserver la symétrie totale (type A_1), soit ne conserver que l'axe C_2 (type A_2), soit conserver l'axe et l'un des deux miroirs (le plan de la molécule, type B_1 ou le plan normal à la molécule, type B_2). Aucune des vibrations ne peut être considérée soit comme une extension pure, soit comme une flexion pure, mais suivant les cas c'est l'une ou l'autre des déformations qui prédomine, les désignations ci-dessus font image et il serait regrettable de les abandonner.

Manuscrit reçu le 6 juillet 1956.

MESURE DU MODULE DE RIGIDITÉ DU NICKEL JUSQU'A 1000 °C

Par C. Susse,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

Nous avons adopté pour ces mesures une méthode de résonance déjà employée au N. P. L. à Teddington [1] qui utilise la transmission des vibrations au moyen de fils de nickel très fins. Ceci permet de reporter les transducteurs en dehors de l'enceinte chauffée et a l'avantage de laisser l'échantillon pratiquement libre.

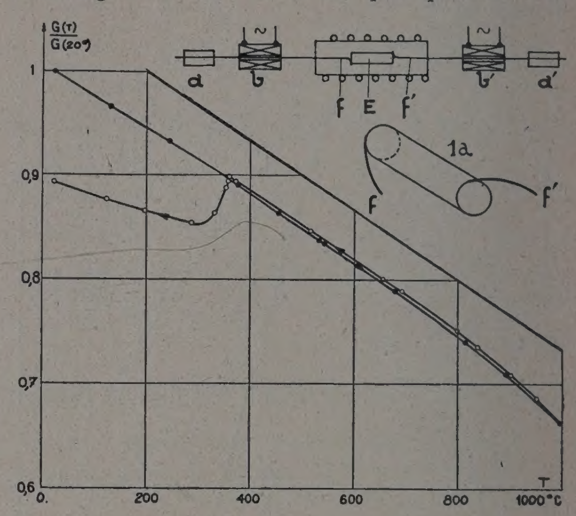


Fig. 1 (en haut à droite) et 2.

Le principe de la méthode est illustrée figure 1. La bobine *b* excite par magnéto striction dans le fil de nickel *f* des vibrations de compression qui sont transmises à l'échantillon E sous forme de vibrations de torsion grâce à une fixation tangentielle réalisée ici par soudure par résistance (*fig.* 1 *a*). La réflexion des vibrations à l'extrémité du fil est évitée en l'entourant de matière absorbante *a*. Lorsque la fréquence excitatrice est égale à l'une des fréquences propres de vibration de l'échantillon, on détecte aux bornes de la bobine *b'* une f. e. m. maximum. Ce maximum est observé, après amplification, sur un oscilloscope ; la fréquence de résonance est mesurée par l'ensemble de deux compteurs électroniques du type D. R. T. du Laboratoire Central de l'Armement dont l'un sert de base de temps. Le module de rigidité G est alors donné par la formule :

$$G = \frac{4L^2 f^2}{n^2}\rho \qquad (1)$$

avec : n : rang de l'harmonique ; L : longueur du barreau ; ρ : densité du barreau ; f : fréquence

d'où l'on tire :

$$\frac{G(T)}{G(20^\circ)} = \frac{f^2(T)}{f^2(20^\circ)}\,[1 - \alpha(T - 20^\circ)] \qquad (2)$$

α étant le coefficient de dilatation linéaire du nickel.

A l'intérieur du four nous avons utilisé des fils de platine iridié (plus rigide et moins oxydable que le nickel) de 0,2 mm de diamètre prolongés hors du four par des tubes de nickel de 0,3 mm de diamètre extérieur.

L'échantillon a la forme d'un barreau cylindrique de 40 mm de long et 10 mm de diamètre ; il est percé d'un trou axial de 3 mm de diamètre permettant le passage d'un tube bifilaire en alumine de 2,4 mm de

diamètre extérieur contenant les soudures de thermocouples. Il repose sur des pointes de molybdène en des points qui sont des nœuds de vibration pour l'harmonique trois.

La mesure de la température se fait au moyen d'un couple Pt/Pt Rh. Un ensemble de trois soudures réparties le long du barreau permet de connaître la répartition de la température et d'en réaliser l'uniformité à mieux que 0,5 °C à 1 000 °C, la température du centre étant connue avec une erreur maximum de ± 1° à 1 000 °C.

La précision dans la mesure de la fréquence est limitée par l'amortissement de la courbe de résonance et non par la précision du fréquencemètre qui est de 5.10^{-6}. L'erreur absolue sur $C(T)/G(20°)$ est partout inférieure à 4.10^{-4} sauf dans les cas où l'amortissement devient trop important, c'est-à-dire au-dessus de 900 °C et, après la montée à 1 000 °C, au-dessous du point de Curie. Dans ces cas l'erreur est au maximum de $1,5.10^{-3}$.

Les résultats représentés figure 2 ont été obtenus avec un barreau de nickel pur (fourni par le Comptoir Lyon Allemand) recuit à 850 °C pendant une heure et répondant à l'analyse ci-dessous :

Mn < 0,01	Fe < 0,05	Mg < 0,06 à 0,15	C < 0,03
Cu < 0,05	Si < 0,05	S < 0,005	Co néant.

Dans l'équation (2) nous avons fait la correction qui correspond au facteur $(1 - \alpha\Delta T)$ en tenant compte de la variation de α avec la température. C (20°) est le module de rigidité initial à 20 °C.

On remarque sur la figure 2 un léger hystérésis et surtout l'allure anormale de la courbe aux températures décroissantes au-dessous du point de Curie qui marque la discontinuité. Nous avons observé que si le nickel est porté à une température inférieure à 900 °C, le minimum relatif n'apparaît pas. Le même phénomène a été observé pour le module de Young par Zacharias [2].

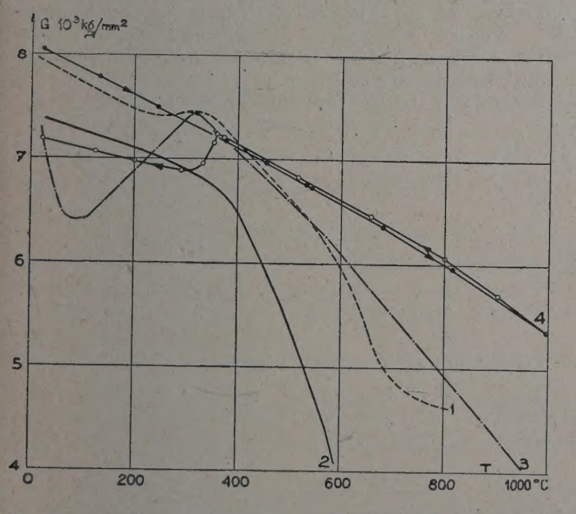


Fig. 3. — 1. Kikuta (1921). — 2. Tokibé, Sakai (1921). — 3. Koch, Danneker (1915). — 4. Travail actuel.

Nous avons représenté aussi figure 3 les résultats des travaux antérieurs. Malheureusement les auteurs n'indiquent pas toujours la pureté de leur nickel ni les traitements thermiques et mécaniques subis avant les mesures. C'est pourquoi la comparaison des résultats est difficile. Koch et Danneker [3] qui ont utilisé la méthodes des oscillations de Coulomb ont atteint 1 300 °C en faisant passer un courant électrique dans leur fil de nickel, mais leurs mesures sont peu précises surtout en ce qui concerne la température ; on peut déduire des considérations précédentes sur l'allure des courbes que le fil avait dû être recuit au-dessus de 900 °C ou bien que les mesures furent faites à température décroissante ; le déplacement de la discontinuité qui est à 320 °C au lieu de 355 °C semble montrer que le nickel n'était pas très pur. Iokibé et Sakai [4] ont recuit leur fil à 800 °C. Leurs résultats et ceux de Kikuta [5] obtenus aussi par la méthode des oscillations de Coulomb présentent avec les nôtres des différences qui ne sauraient provenir uniquement de la détermination de la température mais plutôt de la méthode utilisée.

Manuscrit reçu le 11 juillet 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bradfield, Proceedings of the Ist I. C. A. Congress, 1952.
[2] Zacharias, *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 116.
[3] Koch et Danneker, *Ann. Phys.*, 1915, (4), **47**, 197.
[4] Iokibe, et Sakai, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1921, **10**, 1.
[5] Kikuta, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1921, **10**, 139.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DE BORN A DIVERS PROBLÈMES DE PROPAGATION

Par Maurice Jessel,
Laboratoire d'Électricité Générale
de l'École de Physique et Chimie.

La méthode établie par Max Born [1] pour résoudre les problèmes de collisions atomiques est susceptible d'une généralisation très étendue, basée sur des équations fonctionnelles d'un type déterminé. Nous l'avons appliquée à la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu de permittivités ε et μ variables, et spécialement aux problèmes de la diffraction de la lumière par les ultrasons et de la propagation troposphérique des ondes hertziennes.

1. Énoncé du problème général. — Soit à trouver le champ C(P) rayonné au point P par la distribution de source K^0(P), suivant l'équation

$$\mathcal{O}C = K^0 \qquad (1)$$

Sans savoir résoudre (1) directement, on connaît

$$C^0(\mathrm{P}) = \mathcal{O}_0^{-1} K^0 \qquad (2)$$

solution de l'équation « plus simple »

$$\mathcal{O}_0 C^0 = K^0. \qquad (3)$$

Le point d'observation P est le point courant d'un

espace géométrique donné (tel l'espace euclidien R^3 ou R^4), occupé, dans le cas de (1), par un milieu matériel (m) et, dans le cas de (3), par un milieu (m_0) physiquement plus simple. En somme, on a un problème de perturbation, le milieu (m), l'opérateur $\mathcal{O}$ et le champ C étant les perturbés respectifs de (m_0), $\mathcal{O}_0$ et C^0. Les sources primaires K^0, supposées insensibles à la perturbation, sont dites « adaptées ». $C - C^0$ sera le *champ diffracté*.

2. **Mises en équations fonctionnelles.** — A partir de (1), (2) et (3), on construit l'équation fonctionnelle

$$C = C^0 + \mathcal{O}_0^{-1}(\mathcal{O}_0 - \mathcal{O})C \qquad (4)$$

où l'expression $(\mathcal{O}_0 - \mathcal{O})C$ peut s'interpréter comme une répartition de sources virtuelles inconnues K^v. L'itérée première de (4) sera l'*approximation de Born* :

$$C_B = C^0 + \mathcal{O}_0^{-1}(\mathcal{O}_0 - \mathcal{O})C^0. \qquad (5)$$

Si $\mathcal{O}$ est l'opérateur de l'équation de Schrödinger, $\mathcal{O}_0$, le dalembertien et $\mathcal{O}_0^{-1}$, l'opérateur (8) des potentiels retardés, on retrouve l'équation intégrale des collisions [2].

3. **Applications à l'électromagnétisme.** — Ici le rôle de (1) sera joué par les équations de Maxwell, écrites pour des permittivités variables $\varepsilon(x, y, z, t)$ et $\mu(x, y, z, t)$:

$$c \operatorname{rot} \mathbf{H} - \partial_t(\varepsilon \mathbf{E}) = \mathbf{I}^0 \qquad \operatorname{div}(\varepsilon \mathbf{E}) = \rho^0 \qquad (6)$$

$$- c \operatorname{rot} \mathbf{E} - \partial_t(\mu \mathbf{H}) = 0 \qquad \operatorname{div}(\mu \mathbf{H}) = 0. \qquad (7)$$

Le rôle de (3) sera joué par les mêmes équations, écrites pour $\boldsymbol{H}^0$, $\boldsymbol{E}^0$ et les permittivités constantes ε_0 et μ_0 de (m_0). Nous noterons Pot_0 l'opérateur des potentiels retardés, se propageant dans (m_0) à la vitesse v_0 telle que $c^2 = v_0^2\, \varepsilon_0\, \mu_0$:

$$\mathrm{Pot}_0\, A = \frac{1}{4\pi} \int \frac{A\left(x', y', z', t - \frac{r}{v_0}\right)}{r(x, y, z, x', y', z')}\, dx'dy'dz'. \qquad (8)$$

L'équivalent de (4) sera alors le couple d'équations

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \frac{1}{c} \operatorname{rot} \mathrm{Pot}_0\, \mathbf{I}^v - \frac{\varepsilon_0}{c^2} \partial_t \mathrm{Pot}_0\, \mathbf{J}^v - \frac{1}{\mu_0} \operatorname{grad} \mathrm{Pot}^0\, \beta^v \qquad (9)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 - \frac{1}{c} \operatorname{rot} \mathrm{Pot}_0\, \mathbf{J}^v - \frac{\mu_0}{c^2} \partial_t \mathrm{Pot}_0\, \mathbf{I}^v - \frac{1}{\varepsilon_0} \operatorname{grad} \mathrm{Pot}_0\, \rho^v \qquad (10)$$

où les sources virtuelles $\boldsymbol{I}^v$, $\boldsymbol{J}^v$, ρ^v et β^v sont à remplacer par

$$\mathbf{I}^v = \partial_t(\varepsilon - \varepsilon_0)\mathbf{E}, \qquad \rho^v = - \operatorname{div}(\varepsilon - \varepsilon_0)\mathbf{E} \qquad (11)$$

$$\mathbf{J}^v = \partial_t(\mu - \mu_0)\mathbf{H} \qquad \beta^v = - \operatorname{div}(\mu - \mu_0)\mathbf{H}. \qquad (12)$$

4. **La diffraction de la lumière par les ultrasons.** — On admet que les ultrasons n'agissent que sur ε et l'on prend $\mu = \mu_0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon'(x, y, z, t)$.

Dans le cas des perturbations faibles (ε' sinusoïdal), on retrouve, à partir de (9) et (10), et avec quelques détails supplémentaires, les théories connues [3] : l'approximation quasi unidimensionnelle conduit à la théorie de Raman et Nath et celle de Born, à la théorie du 1er ordre de L. Brillouin. Surtout l'usage des équations fonctionnelles permet, et d'une façon plus précise que la méthode de R. R. Aggarwal, la comparaison des diverses théories et de leurs domaines de validité. Les calculs, faciles, seront donnés par ailleurs.

5. **Propagation des ondes hertziennes** — En atmosphère calme, on prendra $\mu = \mu_0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon'(x, y, z)$ et l'on pourra se borner au régime sinusoïdal permanent. L'étude des équations fonctionnelles correspondantes permet de réfuter certaines critiques faites à la première théorie de J. Feinstein et T. J. Caroll [4]. L'approximation de Born laisse prévoir une décroissance en $1/r^2$ du champ propagé par la troposphère calme aux moyennes distances au delà de l'horizon.

Manuscrit reçu le 16 juillet 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Kahan (Th.) et Kwal (B.), La Mécanique ondulatoire, A. Colin, Paris, 1953, p. 140.
[2] Morse (P. M.) et Feshbach (H.), Methods of theoretical Physics, McGraw-Hill, New-York, 1953, p. 1064.
[3] Bergmann (L.), Der Ultraschall, S. Hirzel, Stuttgart, 1954, pp. 263 à 307.
[4] Voge (J.), *L'Onde électrique*, 1955, **35**, 565.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 3e trim. 1956. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).